N° d'ordre : 323 Année. 1974.

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e CYCLE)

DE CHIMIE (CINÉTIQUE CHIMIQUE)

par

CARMELO BOLIVAR

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CATALYSEURS PLATINE-RHENIUM SUPPORTES PAR L'ALUMINE GAMMA

Soutenue le 12 Mars 1974 devant la Commission d'Examen :

M.M. S-J TEICHNER ----- Président.
J-E GERMAIN -----
Y. TRAMBOUZE---- Examinateurs.
H. CHARCOSSET---

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0032

N° d'ordre : 323 Année. 1974.

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e CYCLE)

DE CHIMIE (CINÉTIQUE CHIMIQUE)

par

CARMELO BOLIVAR

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CATALYSEURS PLATINE-RHENIUM SUPPORTES PAR L'ALUMINE GAMMA

Soutenue le 12 Mars 1974 devant la Commission d'Examen :

M.M. S-J TEICHNER ----- Président.

J-E GERMAIN ----- }
Y. TRAMBOUZE---- } Examinateurs.
H. CHARCOSSET--- }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN
Ier Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINE
2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant
3ème Vice-Président : M. C. BADOR, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES	DIRECTEURS
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale Lyon-Nord	M. le Professeur J.P. GARIN
U.E.R. médicale Lyon-Sud-Ouest	M. le Professeur J. ROBERT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. le Professeur M. CARRAZ
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur A. MORGON
U.E.R. de Biologie humaine	M. le Professeur J.C. CZYBA
U.E.R. d'Education physique et sportive	M. le Professeur A. MILLON
U.E.R. des Sciences odontologiques	M. le Professeur R. VINCENT
Département de Mathématiques	M. le Professeur G. MAURY
U.E.R. de Physique	M. le Professeur R. UZAN
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur J. HUET
U.E.R. de Sciences de la Nature	M. le Professeur J. BRUN
U.E.R. de Sciences physiologiques	M. R. FONTANGES, Maître de Conférence
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne.

Nous exprimons d'abord notre respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur honoraire de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, qui nous a accueilli dans ses laboratoires et Monsieur B. IMELIK, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse qui nous a permis de poursuivre notre travail.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du "Consejo de Desarrollo Cientifico y Humanistico de la Universidad Central de Venezuela", ainsi que celui du Gouvernement Français par l'intermédiaire du C. R. O. U. S. ; qu'ils trouvent ici l'expression de notre reconnaissance.

Que Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au C. N. R. S. trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'aide qu'il a toujours su nous apporter et la confiance qu'il nous a témoigné.

Monsieur H. CHARCOSSET, Maître de Recherches au C. N. R. S. a pris une part importante dans l'orientation de notre travail et dans l'interprétation de résultats. Nous sommes heureux de dire ici tout ce que nous lui devons.

Nous remerçions Messieurs les Professeurs S. J. TEICHNER, et J. E. GERMAIN ainsi que Messieurs Y. TRAMBOUZE et H. CHARCOSSET qui nous ont fait l'honneur de participer à notre jury de thèse.

Que Monsieur R. FRETY, Chargé de Recherche au C. N. R. S. et Mademoiselle L. TOURNAYAN, Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon, trouvent ici le témoignage de notre sincère gratitude pour l'aide efficace qu'ils nous ont constamment apportée et les expériences qu'ils ont réalisées pour nous.

Enfin, nous exprimons notre amicale sympathie à tous nos camarades de laboratoire en particulier à Messieurs C. FRANCO-PARRA et R. BACAUD pour le climat amical qu'ils ont su créer et pour la collaboration dont ils nous ont fait bénéficier.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. 1. MATIERES PREMIERES.................................... 1

I. 1. 1. LES SUPPORTS.................................... 1

I. 1. 1. 1. Alumine α 1

I. 1. 1. 2. Alumine γ 1

I. 1. 2. LES CATALYSEURS.................................... 1

I. 1. 2. 1. Réactifs d'imprégantion ou d'échange.................... 1

I. 1. 2. 2. Méthodes de préparation.................................... 2

I. 1. 2. 2. 1. Les alumines α 2

I. 1. 2. 2. 2. L'alumine γ 2

I. 1. 2. 3. Activation des catalyseurs.................................... 2

I. 1. 3. ADDITIFS UTILISES.................................... 2

I. 2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.................................... 3

I. 2. 1. ANALYSE DES METAUX SUPPORTES.................................... 3

I. 2. 1. 1. Le platine.................................... 3

I. 2. 1. 2. Le rhénium.................................... 4

I. 2. 2. TECHNIQUES D'ETUDES DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS.................................... 4

I. 2. 2. 1. Thermogravimétrie.................................... 4

I. 2. 2. 1. 1. Mesures de réduction ou d'activation des catalyseurs....... 5

I. 2. 2. 1. 2. Détermination des aires métalliques.................... 5

I. 2. 2. 2. Volumétrie.................................... 7

I. 2. 2. 3. Chromatographie.................................... 8

I. 2. 2. 4. Techniques Annexes.................................... 9

I. 2. 2. 4. 1. Analyse thermique différentielle.................... 9

I. 2. 2. 4. 2. Microscopie électronique.................................... 10

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ACTIVATION DES CATALYSEURS

II. 1. INTRODUCTION 11

II. 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX 12

II. 2. 1. REDUCTION DE Re_2O_7 MELANGE A DIVERS SOLIDES... 12

II. 2. 2. REDUCTION DES SOLIDES OBTENUS PAR SECHAGE LENT DES SOLUTIONS AQUEUSES DE H_2 Pt Cl_6, DE $HReO_4$ ET DE LEUR MELANGE 13

II. 2. 3. REDUCTION DE H_2PtCl_6, DE $HReO_4$ ET DE LEURS MELANGES DEPOSES SUR SUPPORT D'ALUMINE 14

II. 2. 3. 1. Essais qualitatifs 14

II. 2. 3. 1. 1. Analyse thermique différentielle (A. T. D.) 14

II. 2. 3. 1. 2. Analyse thermogravimétrique différentielle (A.T.G.D). 15

II. 2. 3. 2. Essais quantitatifs, Volumétrie 15

II. 2. 3. 2. 2. Réduction des catalyseurs préparés par imprégnations successives 17

II. 2. 3. 2. 3. Réduction de mélanges mécaniques 18

II. 3. DISCUSSION DES RESULTATS 19

II. 3. 1. SOLIDES NON SUPPORTES 19

II. 3. 2. REDUCTION DES MELANGES DE H_2 $PtCl_6$ et $HReO_4$ DEPOSES SUR SUPPORT 21

II. 3. 2. 1. Migration de H^* par la phase gazeuse 24

II. 3. 2. 2. Migration de H^* et de Re_2O_7 $[Al(ReO_4)_3]$ à la surface du solide 25

II. 4. CONCLUSIONS GENERALES 25

CHAPITRE III

CARACTERISATION DE LA PHASE METALLIQUE

III. 1. PRODUITS ETUDIES 27

III. 2. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE 27

III. 3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 27

III. 4. CHIMISORPTION........ 27
III. 4. 1. MODE OPERATOIRE........ 27
III. 4. 2. RESULTATS........ 28
III. 4. 2. 1. (HCtot), (HC), (OT), (HTtot), (HT), (COC), (OC)........ 28
III. 4. 2. 2. Compléments sur (HT) et (OT) 30
III. 4. 2. 2. 1. Influence de la température et de la pression........ 30
III. 4. 2. 2. 2. Cycles (HC) - (OT) - (HT) -et (OC) - (HT) - (OT)........ 31
III. 4. 2. 3. Mélange de $Pt_{100}Al$ et $Re_{100}Al$........ 31
III. 4. 3. ANALYSE DES RESULTATS........ 33
III. 4. 3. 1. Etat du métal........ 33
III. 4. 3. 2. Stoechiométrie des réactions d'adsorption et de titration........ 34
III. 4. 3. 2. 1. Catalyseur $Pt_{100}Al$........ 34
III. 4. 3. 2. 2. Catalyseur $Re_{100}Al$........ 35
III. 4. 3. 2. 3. $Pt_xRe_{(100-x)}Al$........ 35
III. 4. 3. 3. Dispersion du métal........ 36
III. 4. 3. 3. 1. $Pt_s + Re_s$........ 38
III. 4. 3. 3. 2. Pt_s et Re_s........ 39
III. 5. CONCLUSIONS........ 41

CHAPITRE IV

ACTIVITE CATALYTIQUE DANS L'HYDROGENATION DU BENZENE

IV. 1. INTRODUCTION 43
IV. 1. 1. GENERALITES SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES METAUX EN HYDROGENATION........ 43
IV. 1. 2. GENERALITES SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES DES ALLIAGES........ 44
IV. 1. 3. PROPRIETES CATALYTIQUES DE Pt, Re et Pt-Re DEPOSE SUR Al_2O_3........ 44

IV. 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX 45
IV. 2. 1. MODE OPERATOIRE 45
IV. 2. 2. SOLIDES ETUDIES 46
IV. 2. 3. RESULTATS 46
IV. 3. DISCUSSION 47
IV. 3. 1. INFLUENCE D'UNE PURIFICATION EVENTUELLE DU MELANGE REACTIONNEL 47
IV. 3. 2. ANALYSE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS 48
IV. 3. 2. 1. Modèles possibles pour représenter la phase métallique... 48
IV. 3. 2. 2. Variation de l'activité par site de métal et par heure ("turnover") 50
IV. 3. 2. 3. Cas des catalyseurs riches en rhénium 52
IV. 3. 2. 4. Cas des catalyseurs riches en platine 53
IV. 3. 2. 5. Discussion plus détaillée des variations du "turnover" rapporté à (Pt_s + Re_s) 54
IV. 4. CONCLUSIONS 55
RESUME ET CONCLUSIONS 57
BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Le raffinage du pétrole, après avoir fait pendant longtemps appel aux catalyseurs Pt/Al_2O_3 chlorés, fait appel, de plus en plus, à des masses catalytiques complexes, dans lesquelles un ou plusieurs autres éléments (1) sont ajoutés au platine.

En se limitant aux catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}X/Al_2O_3$, il est remarquable que X appartienne soit au groupe IV (Ge, Sn, Pb) (2), soit au groupe VII (Tc, Re) (3) de la classification périodique dont les éléments ont pourtant des propriétés très différentes. Ceci laisse supposer que le métal ajouté au platine peut exercer un effet positif sur l'activité catalytique, de plusieurs manières. Parmi les facteurs susceptibles d'être modifiés par cette addition, retenons entre autres : l'acidité du support, la taille des particules métalliques et la résistance de ces particules au frittage, l'activité catalytique intrinsèque du platine (en particulier par la formation d'alliage). Quelle que soit la nature de l'élément ajouté au platine, on peut donc prévoir que pour expliquer son effet il sera nécessaire d'utiliser plusieurs réactions test simples et de réaliser une étude physico-chimique très complète des catalyseurs.

Le présent travail porte sur le système $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$ qui a fait l'objet de nombreux brevets de la part de différentes sociétés (1). Les deux seules études fondamentales parues sur le sujet portent uniquement sur la mesure de la dispersion du platine et du rhénium par les méthodes de chimisorption et les méthodes de préparation des solides n'y sont que très patiellement précisées. (5).

Les techniques que nous avons employées sont principalement : l'analyse thermique différentielle et la volumétrie pour suivre la réduction des catalyseurs, la microscopie électronique et la thermogravimétrie pour étudier la dispersion de la phase métallique et le test d'hydrogénation du benzène dans une tentatrice de caractérisation de l'activité catalytique d'une série de solides à 2% (Pt + Re) déposés sur alumine

CHAPITRE I

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. 1. MATIERES PREMIERES

I. 1. 1. LES SUPPORTS

Les supports les plus utilisés pour l'élaboration industrielle des catalyseurs mono ou bimétalliques sont des alumines. Dans ce travail trois types d'alumine de provenances diverses ont été employées.

I. 1. 1. 1. Alumine α

Un premier solide a été fourni par l'I. F. P. Son aire spécifique est faible (4 $m^2 g^{-1}$) et sa teneur en Fe inférieure à 0, 02 %.

Une seconde alumine α (CARLO ERBA), d'aire spécifique voisine de la précédente, a servi à la préparation de quelques catalyseurs. Le fabricant indique une teneur en HCl inférieure à 0, 1 % et une concentration en Fe_2O_3 inférieure à 0, 02 %.

I. 1. 1. 2. Alumine γ

Les deux premiers supports ayant conduit à des phases métalliques peu dispersées, une alumine γ de grande surface (180 $m^2 g^{-1}$), l'ALUMINIUM OXYD C de DEGUSSA a été préférée pour la majeure partie des essais. Ses impuretés principales sont : HCl $<$ 0, 5 %; Fe_2O_3 $<$ 0, 2 %, SiO_2 $<$ 0, 1 %, TiO_2 $<$ 0, 1 %, Na_2O $<$ 0, 05 %.

Ces trois alumines paraissent aussi caractérisées par l'absence de porosité.

I. 1. 2. LES CATALYSEURS

I. 1. 2. 1. Réactifs d'imprégnation ou d'échange

Le platine a été déposé sur les différents supports à partir d'acide hexachloroplatinique cristallisé (ALFA INORGANICS) mis en solution au laboratoire. Le rhénium est déposé sur l'alumine à l'aide des solutions d'acide perrhénique ($HReO_4$) obtenues par dissolution dans l'eau de Re_2O_7 (ALFA INORGANICS). La pureté de H_2PtCl_6, $6H_2O$ et de Re_2O_7 est supérieure à 99, 99 %. Les catalyseurs bimétalliques ont été préparés par coimprégnation de l'alumine par des mélanges des solutions précédentes.

I. 1. 2. 2. Méthodes de préparation

I. 1. 2. 2. 1. Les alumines

Les alumines α ont été imprégnées "à sec" à la température du laboratoire. Une masse d'alumine, habituellement de 5 g., est recouverte d'une quantité de solution, de concentration choisie, telle qu'il n'y ait pas d'excès d'eau surmontant le solide. La boue imprégnée est séchée, d'abord par pompage sous le vide d'une trompe à eau, puis à l'étuve, à 110°C sous air, pendant 24 h. Le gâteau solide obtenu est broyé puis stocké.

I. 1. 2. 2. 2. L'alumine γ

Pour les catalyseurs supportés par l'alumine γ, la méthode de préparation est voisine des méthodes d'échange. Dans une solution de concentration désirée des deux métaux, agitée magnétiquement, 5 g. d'alumine sont ajoutés. Solution et solides sont conservés en contact, sous agitation, pendant une demi-heure. La pâte obtenue est séchée à l'air, à 110°C, pendant 24 h. Le produit séché est broyé et stocké.

I. 1. 2. 3. Activation des catalyseurs

Les solides précédents sont déposés sur le verre fritté d'une cellule d'activation reliée à un circuit gazeux. L'épaisseur du lit pulvérulent est en général voisine de 0,5 cm. Après une purge de l'ensemble de l'appareil par l'hydrogène ($D = 61\ h^{-1}$) à la température du laboratoire, le four entourant la cellule est mis en chauffe ($10°C.mn^{-1}$). Les catalyseurs sont portés à 500°C et demeurent à cette température pendant 2 h. Ils sont alors refroidis sous courant d'hydrogène jusqu'à la température ambiante. Avant leur remise à l'air, l'hydrogène est chassé du circuit par un balayage de 1/4 h. à l'azote. Les catalyseurs activés sont stockés dans des pilluliers fermés par des bouchons de polytène. Avant chaque expérience, ils sont réactivés dans l'hydrogène, à 400 ou 500 °C, selon des protocoles décrits par la suite et dépendant de l'appareil de mesure.

I. 1. 3. ADDITIFS UTILISES

Pour certains essais, des mélanges mécaniques de Re_2O_7 ou de divers catalyseurs, activés ou non, ont été réalisés avec les produits suivants:

le noir de platine (PROLABO)
la mousse de palladium (PROLABO)
le rhénium métallique.

Ce dernier métal a été préparé au laboratoire par chauffage de $ReCl_3$ (ALFA INORGANICS) à 300 °C, d'abord 30 mn sous courant d'azote, puis sous débit d'hydrogène ($3 l . h^{-1}$) pendant le même temps. Le métal, refroidi sous hydrogène, est purgé à l'azote à température ambiante avant d'être remis à l'air.

I. 2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. 2. 1. ANALYSE DES METAUX SUPPORTES

I. 2. 1. 1. Le platine

Le platine a été dosé seulement sur deux échantillons, selon une méthode mise au point il y a plusieurs années au laboratoire (5). Le résultat de nos essais ayant montré, comme précédemment (6) (7), que la platine contenu dans les solutions d'imprégnation se trouvait intégralement sur les solides, il n'a pas été jugé utile d'analyser le platine sur l'ensemble des catalyseurs. La teneur en platine indiquée pour les différents échantillons est donc calculée à partir du titre des solutions d'acide hexachloroplatinique.

I. 2. 1. 2. Le rhénium

Le dosage du rhénium est important, car du fait de la volatilité de certains de ces composés, en particulier Re_2O_7 à des températures inférieures à 100°C, une partie du sel déposé pourrait être perdue, lors de la préparation, du séchage ou de l'activation. Sur le plan pratique, 100 mg. d'échantillon sont mis en contact avec un mélange de 3,5 cm^3 d'HCl et de 3,5 cm^3 d'HNO_3 concentrés, dans un réacteur en teflon. Ce dernier est placé 24 h. à 110°C, dans l'air. Ce traitement conduit à la dissolution totale des composants du catalyseur. Les vapeurs nitriques et chlorhydriques restantes sont éliminées de la solution maintenue à 50°C par entrainement à l'azote.

Le rhénium est ensuite dosé par émission atomique, dans une flamme réductrice de protoxyde d'azote et d'acétylène à la longueur d'onde de 3.460,47 A .

Les résultats obtenus pour divers catalyseurs sont comparés à une série d'étalons obtenus avec des solutions mixtes de Re (de 0 à 100 $mg. l^{-1}$) et d'alumine (quantité identique à celle de l'échantillon dosé).

Le tableau I compare les valeurs données par l'analyse et les valeurs théoriques correspondant aux quantités de métal introduites lors de l'imprégnation.

Catalyseur	% Re théorique	% Re trouvé
$Re_{20}Pt_{80}$	0, 40	0, 37
$Re_{40}Pt_{60}$	0, 80	0, 85
$Re_{70}Pt_{30}$	1, 40	1, 41
$Re_{100}Pt_{0}$	2, 00	2, 06

Tableau I : Catalyseurs $Re+Pt/Al_2O_3$, désignés $Pt_xRe_{100-x}Al$
Teneur totale en Pt + Re = 2% en poids

Le bon accord existant entre les valeurs théoriques et pratiques montre que la méthode de dosage par émission atomique est bonne, qu'il n'y a pas de perte de rhénium lors du séchage, de l'activation, ou de la mise en solution. Ce résultat montre que l'alumine a un effet stabilisateur très net sur Re_2O_7 dont le comportement sur support est très différent de celui observé à l'état massique.

I. 2. 2. TECHNIQUES D'ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

Diverses propriétés physico-chimiques et catalytiques des échantillons décrits au paragraphe I. 1. ont été mesurées, à l'aide de trois techniques principales.

I. 2. 2. 1. Thermogravimétrie

Il a été fait appel à des techniques gravimétriques pour suivre l'activation des catalyseurs et pour déterminer l'état de dispersion de la phase métallique.

I. 2. 2. 1. 1. Mesures de réduction ou d'activation des catalyseurs

L'appareil d'étude est une thermobalance SARTORIUS ELEKTRONO I VAKUUM dont un schéma est donné figure 1. Sa sensibilité actuelle est voisine de 3 μg. La cage entourant le fléau est en verre et comporte de nombreux rodages graissées (APIEZON H.). De chaque extrêmité du fléau partent des fils de suspension en quartz auxquels sont accrochées de petites nacelles de quartz (m = 150 mg). L'une des nacelles contient en général un solide inerte dans les conditions des expériences, l'autre le solide à étudier. Ce dernier est isolé des zones graissées grâce au dispositif schématisé sur la figure 2. Le rôle du piège rempli d'azote liquide est aussi déviter que des vapeurs volatiles (Re_2O_7) ou corrosives (HCl) atteignent les parties électriques et mécaniques solidaires du fléau.

De cette manière, on a suivi l'influence de différents métaux (Pt, Pd, Re) mélangés à Re_2O_7 sur la cinétique de réduction de ce dernier. Il a été aussi examiné le comportement sous atmosphère d'hydrogène de solides de compositions diverses, préparés par séchage lent de solutions mixtes de H_2PtCl_6 et $HReO_4$ versées directement dans la nacelle échantillon.

La méthode différentielle a été utilisée dans le cas des catalyseurs déposés sur support. Pratiquement, un catalyseur Pt Al, Re Al ou $Pt_xRe_{100-x}Al$ est placé dans la nacelle échantillon tandis que le support seul, de même masse, est chargé dans la nacelle de référence. Les différences de poids observées lors de traitements thermiques et gazeux conduits de la même manière sur le support et le catalyseur traduisent principalement l'évolution soit de H_2PtCl_6 soit de $HReO_4$.

L'appareillage annexe, relié à la balance, comporte une rampe à vide qui permet d'abaisser la pression dans l'enceinte à 10^{-5}torr (pompe à palettes, pompe à diffusion de mercure et piège à azote liquide), une rampe à gaz qui permet, par l'intermédiaire d'une valve de Fugassi, d'introduire des gaz très lentement sur les échantillons, et différents appareils de mesure de pression (jauge de Mc Léod, jauge Pirani, manomètre à mercure).

I. 2. 2. 1. 2. Détermination des aires métalliques

Pour ces expériences, une thermobalance SARTORIUS 4102, plus récente, de sensibilité voisine de 1 μg, a été préférée. Si l'appareillage entourant la balance proprement dite se compose des

mêmes éléments que ceux décrits dans la partie précédente, il faut souligner ici que cette balance comporte une cage métallique sur laquelle sont adaptés deux rodages graissés. La précision des mesures est, dans ces conditions, limitée plus par la stabilité de la ligne de base sous basses pressions que par la sensibilité propre de la balance. En effet, les catalyseurs supportés, réactivés sous hydrogène à 500 °C et désorbés à la même température reprennent du poids sous vide de 10^{-5} torr pendant et après leur retour à température ambiante. Ce sont d'excellents absorbants pour de nombreuses expèces gazeuses résiduelles présentes dans l'enceinte telles que O_2, H_20, C0 ou les vapeurs volatiles issues de la graisse des rodages. Le dispositif schématisé sur la figure 2 s'étant avéré insuffisant pour réduire à une valeur acceptable les dérives, deux dispositifs efficaces d'anticontamination ont été mis au point. Ils sont réprésentés sur la figure 3. En "a",la nacelle porte - échantillon est recouverte d'un couvercle de quartz ; cet ensemble est entouré d'un panier métallique cylindrique en couronne, rempli d'environ 10 g. de catalyseur sous forme de pastilles. Les vapeurs polluantes arrivant au voisinage de l'échantillon sont soit absorbées directement par le catalyseur du panier, soit renvoyées vers lui par le couvercle protégeant le solide testé. Un tel dispositif est cependant limité par l'emploi de catalyseurs pastillés dans le dispositif d'anticontamination. Pour pouvoir utiliser des "capteurs pulvérulents, identiques aux catalyseurs testés dans cette étude, le dispositif "a" a été modifié. Sur la figure 3 "b" le "catalyseur capteur" est disposé sur les différents étages d'une nacelle à plateaux concentriques, entourant l'échantillon. Ce dernier dispositif présente aussi l'avantage de consommer une plus faible quantité de"capteur" que le dispositif "a".

L'efficacité du dispositif "b" est démontrée par les valeurs consignées dans le tableau II où les dérivés de la ligne de base sous vide de 10^{-5}torr, à température ambiante, d'un catalysateur Pt/Al_20_3 à 0, 6% Pt et d'une alumine pure sont comparées, en présence ou en l'absence du dispositif d'anticontamination.

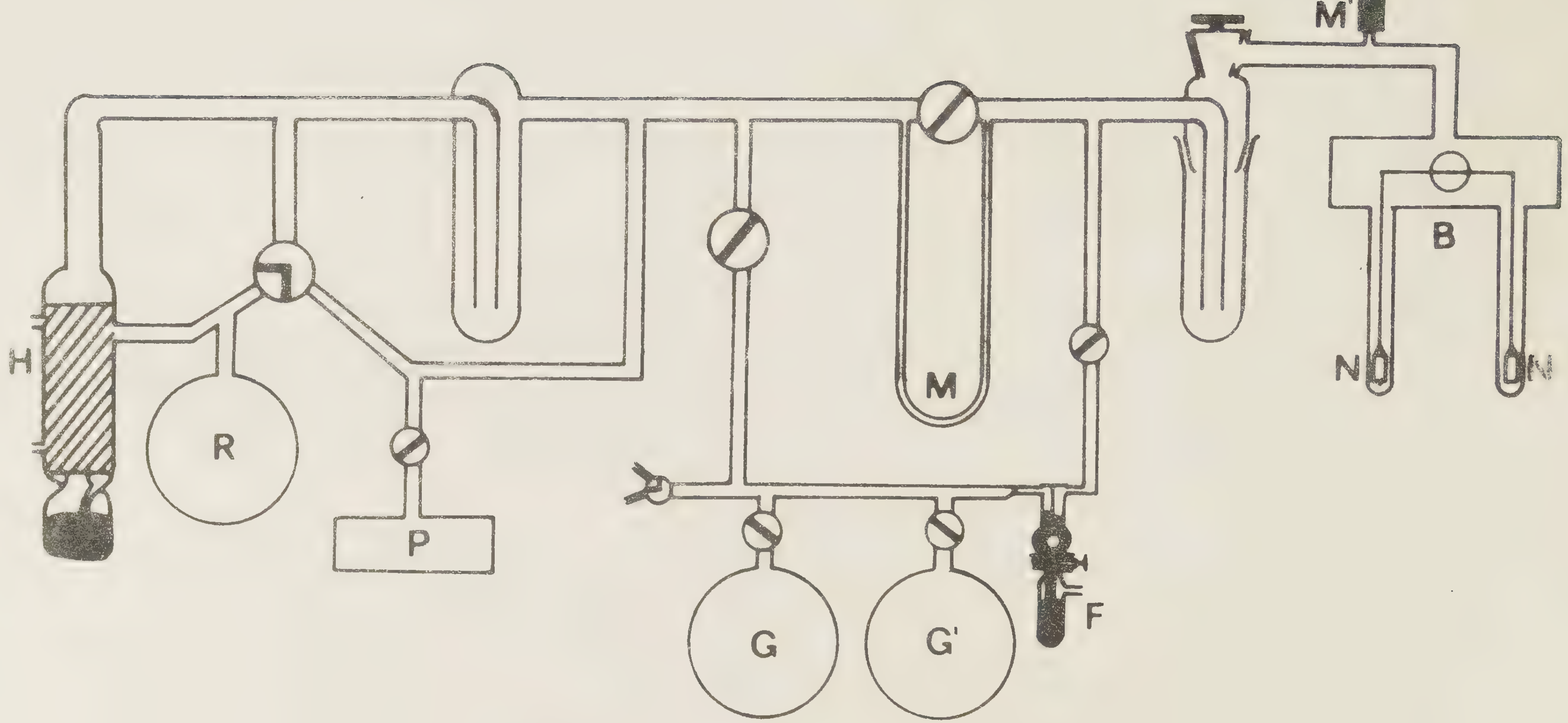


Figure - 1 -

B : Balance
F : Valve de Fugassi
G G' : **Ré**servoir de gaz (Ar, C0, 0_2 etc...)
H : Pompe à diffusion de Mercure
M : Manomètre
M' : Jauge Pirani
N : Nacelles
R : Réservoir de vide
P : Pompe à palettes

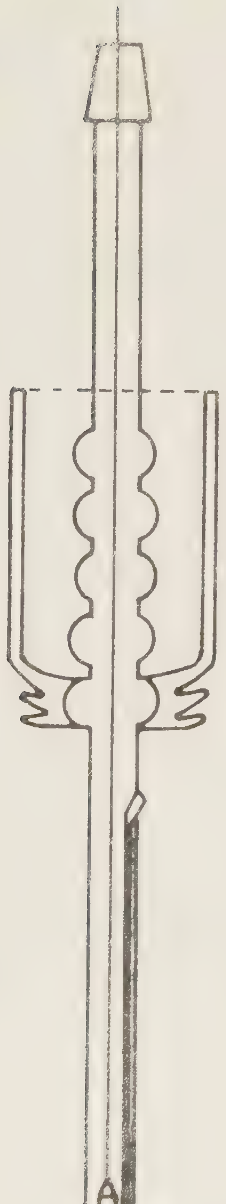


Figure - 2 -

Tube laboratoire modifié de la thermobalance

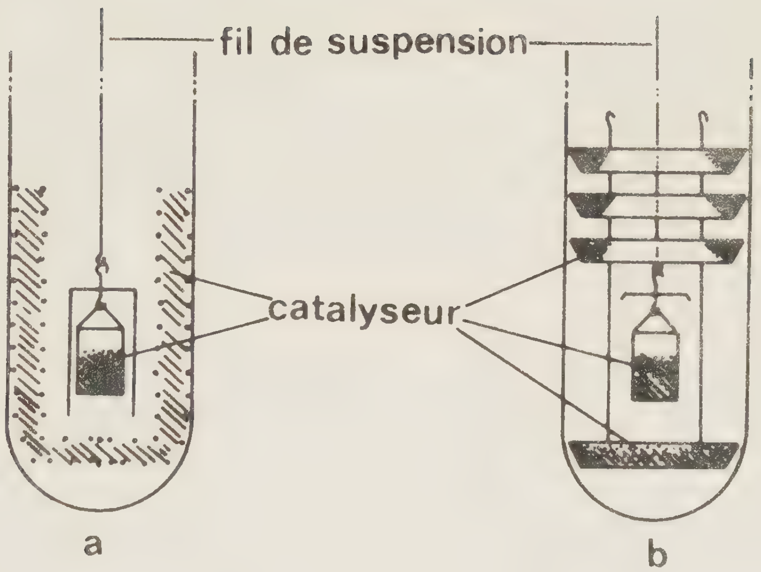


Figure - 3 -

Dispositifs d'anticontamination
pour les mesures à la thermo balance

Tableau II

Catalyseur	Prise de poids sous vide dynamique (10^{-5}torr) à 25 °C en g/h	
	Avec "b"	sans "b"
0,6% Pt/Al_2O_3 réduit et désorbé à 500 °C ; m = 350 mg	1	8
Al_2O_3 S = 300 m^2g^{-1}	1 - 2	12

Il faut remarquer que, pour les catalyseurs Pt_xRe_{100-x} Al, la dérive de la ligne de base en l'absence du dispositif d'anti-contamination est plus importante encore que pour Pt_{100}Al. Ce phénomène rend obligatoire l'utilisation du dispositif représenté sur la figure 3 "b" pour les études de chimisorption sur les catalyseurs bimétalliques.

I. 2. 2. 2. Volumétrie

La thermogravimétrie, même différentielle, ne permettant pas de déterminer avec précision le degré de réduction des composés d'imprégnation déposés sur l'alumine, il a été procédé à des mesures de la quantité d'hydrogène consommé lors de l'activation des divers catalyseurs imprégnés et séchés, au cours d'une montée linéaire de température. Le montage réalisé est représenté sur la figure 4. La pression dans l'enceinte, déterminée à l'aide d'une jauge Pirani (M) et la température sont enregistrées en continu sur un enregistreur SEFRAM à deux voies.

Les essais sont conduits de la manière suivante. Le catalyseur imprégné et séché (100 mg) est placé au fond d'un réacteur R, surmonté d'un rodage Westeff à joints de viton (J). Il est désorbé pendant 4 h. à température ambiante, sous vide de 10^{-5} torr. Une pression d'hydrogène de 0,8 torr est introduite sur le catalyseur puis la programmation de température (4°C. mn^{-1}) est mise en route. Les vapeurs dégagées par le catalyseur (HCl et H_2O) sont condensées dans le piège à azote liquide (P), maintenu à un niveau constant. Les variations de pression dans l'enceinte sont donc directement proportionnelles à la quantité d'hydrogène consommé par le sel déposé sur son support.

Quand la pression atteint une valeur de référence de 0,7 torr par exemple, un volume connu d'hydrogène est réintroduit à l'aide d'une boucle de 0,545 cm^3 comprise entre deux robinets (C). Dès que la pression atteint à nouveau la valeur de référence, un nouvel incrément d'hydrogène est introduit sur le catalyseur et l'on procède ainsi jusqu'à observer un équilibre de la pression. Nous avons vérifié que le volume d'hydrogène consommé par la réduction de NiO, mesuré de cette manière, correspond très bien à la valeur théorique.

La figure 5 donne un exemple de courbe obtenue en suivant ce protocole. Il s'agit ici d'un échantillon composé de 50 mg de H_2PtCl_6/Al_2O_3 et de 50 mg de $HReO_4/Al_2O_3$ séparés par une mince couche d'alumine. Le signal de sortie de la jauge Pirani (en mV sur la figure) donne la pression au moyen d'une courbe d'étalonnage. Le diagramme (b) fait suite, lors de la même expérience, au diagramme (a). Cette dernière représente la réduction de H_2PtCl_6/Al_2O_3 (entre 200 et 330 °C environ). La partie inférieure est relative à la réduction de $HReO_4/Al_2O_3$ (à partir de 500 °C environ, dans ces conditions de faible pression). La réduction des deux composés est donc très bien séparée, dans ces conditions particulières.

Cette méthode rapide ne s'applique que pour des pressions assez basses, la sensibilité de la jauge Pirani devenant trop faible au-delà de 1 torr. Elle permet de connaître la stoechiométrie des réactions de réduction des sels déposés, mais ne permet pas une étude cinétique complète dans les conditions habituelles d'activation (P_{H_2} = 1 atm.).

I.2.2.3. Chromatographie

L'activité catalytique des catalyseurs Pt_x-$Re_{100-x}Al$ a été mesurée dans la réaction d'hydrogénation du benzène, dans un microréacteur dynamique différentiel à gaz porteur avec analyse en queue de réaction par chromatographie en phase gazeuse. La figure 6 schématise l'ensemble du montage. Le circuit réactionnel comporte un système d'épuration des gaz P, constitué d'un catalyseur R.311 (BASF) pour l'élimination d'oxygène et d'un piège à tamis moléculaire pour la suppression des traces d'humidité. En aval du système d'épuration, un saturateur S permet de fixer, par barbotage du gaz porteur, la pression partielle du benzène à différentes valeurs déterminées par la température de l'enceinte enveloppant l'ensemble.

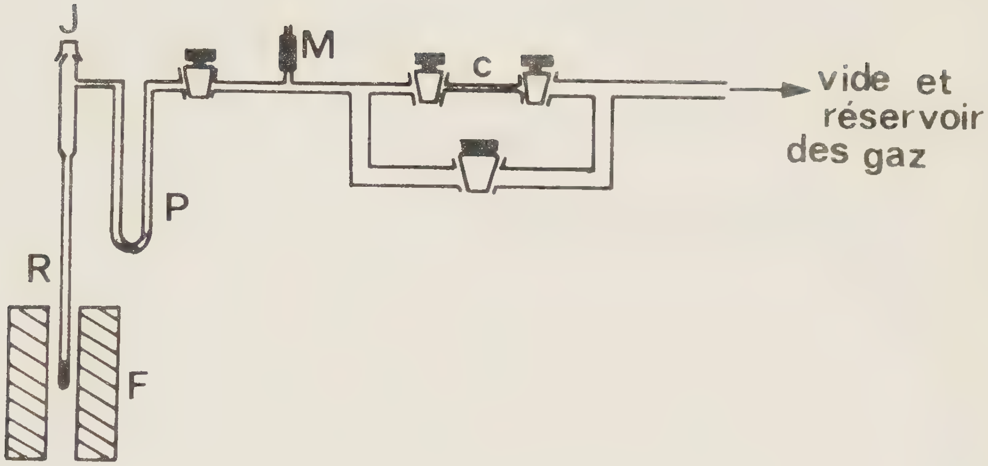


Figure - 4 -

Appareil de mesures volumétriques (V = 0, 545 cm^3)

C : Capillaire
F : Four
J : Rodage à joints de viton
M : Jauge Pirani
P : Piège à azote liquide
R : Réacteur

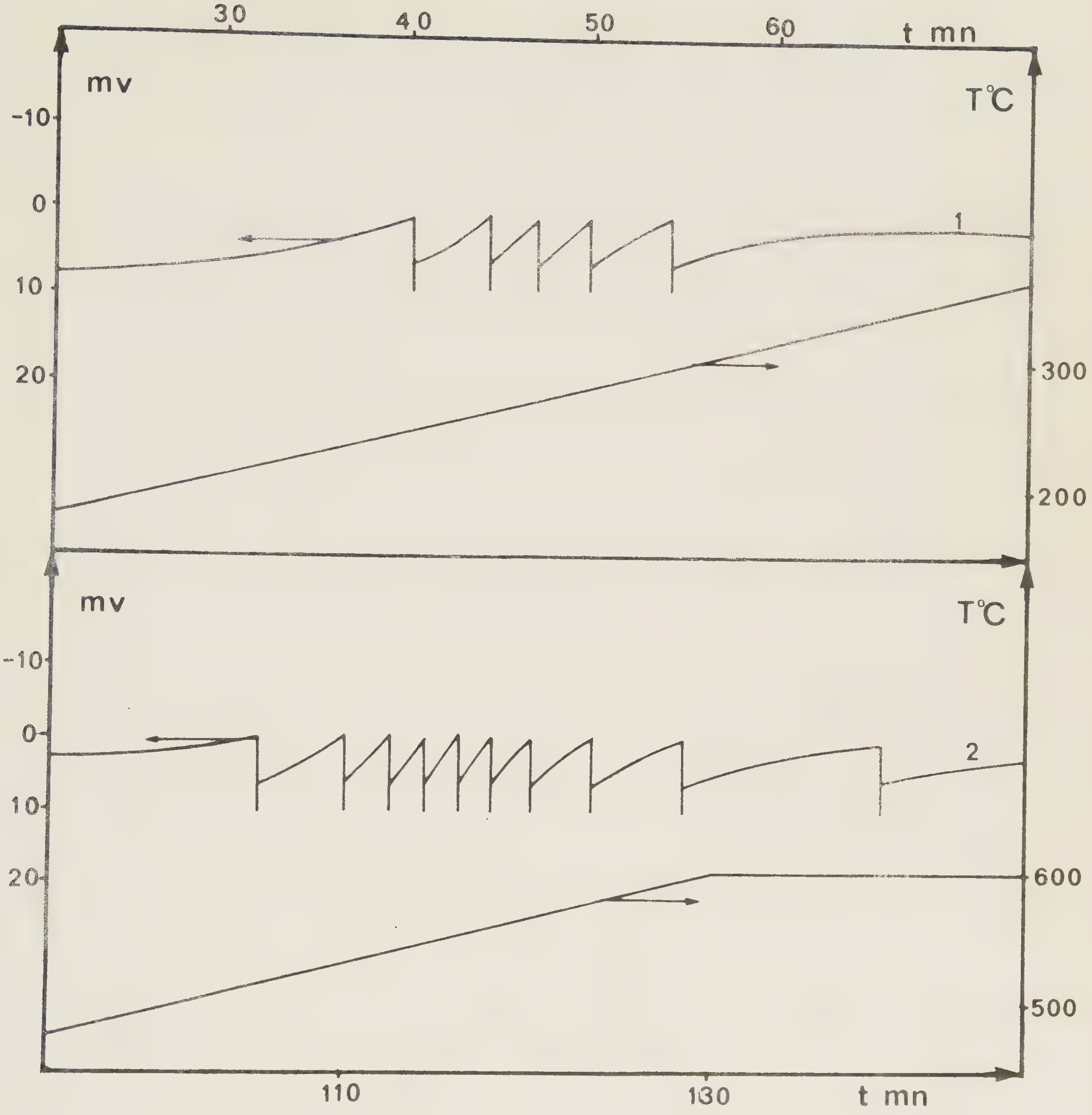


Figure - 5 -

Courbe de réduction de H_2PtCl_6/Al_2O_3 et de $HReO_4/Al_2O_3$ en couches superposées.

Derrière le saturateur, est monté le réacteur R à verre fritté d'un volume de 2 cm^3. Les gaz sont préchauffés dans le long capillaire précédant le verre fritté avant de parvenir sur le catalyseur, maintenu dans la zone isothermique du four. Enfin, des débimètres à bulle de savon permettent de fixer les débit s à une valeur choisie.

Le chromatographe utilisé est un appareil F et M MODEL 1609 à ionisation de flamme. La colonne, en acier inoxydable, est remplie de chromosorb 6 AW traité au diméthylchlorosilane (DMCS) et imprégné à 4% de carbowax 20 M. Sa température de travail est 80 °C et le débit d'azote fixé à 4, 2 $l.h^{-1}$. La flamme est entretenue par un débit d'hydrogène ($4 l.h^{-1}$) et d'air ($7 l.h^{-1}$).

Le système d'injection est constitué par une vanne à 6 voies construite au laboratoire.

Le benzène utilisé est un produit MERCK ultra pur, conservé sur fil de sodium.

Un étalonnage des chromatogrammes pour le benzène et le cyclohexane permet de calculer le facteur de proportionnalité :

$$\frac{\text{benzène}}{\text{cyclohexane}} = 0,66$$

Les masses de catalyseur généralement employées pour la réaction-test sont de 20 mg. Elles sont réactivées à 400 °C, avant d'être ramenées, sous courant d'hydrogène, à la température de travail de 50°C. A cette température, les taux de transformation sont limités à 2 ou 3 %. Les essais répétés à 2 ou 3 jours d'intervalle conduisent à des résultats reproductibles. Les essais sur le catalyseur Pt/Al_2O_3 sont reproductibles à 1 an d'intervalle.

I. 2. 2. 4. Techniques annexes

I. 2. 2. 4. 1. Analyse thermique différentielle

Une cellule d'analyse thermique différentielle, du même type que celle construite par BUSSIERE et Coll. (8) a permis de déterminer la température de réduction des différents catalyseurs imprégnés séchés. La précision de ces mesures est cependant limitée du fait des faibles quantités de sel déposé sur le support.

I. 2. 2. 4. 2. Microscopie électronique

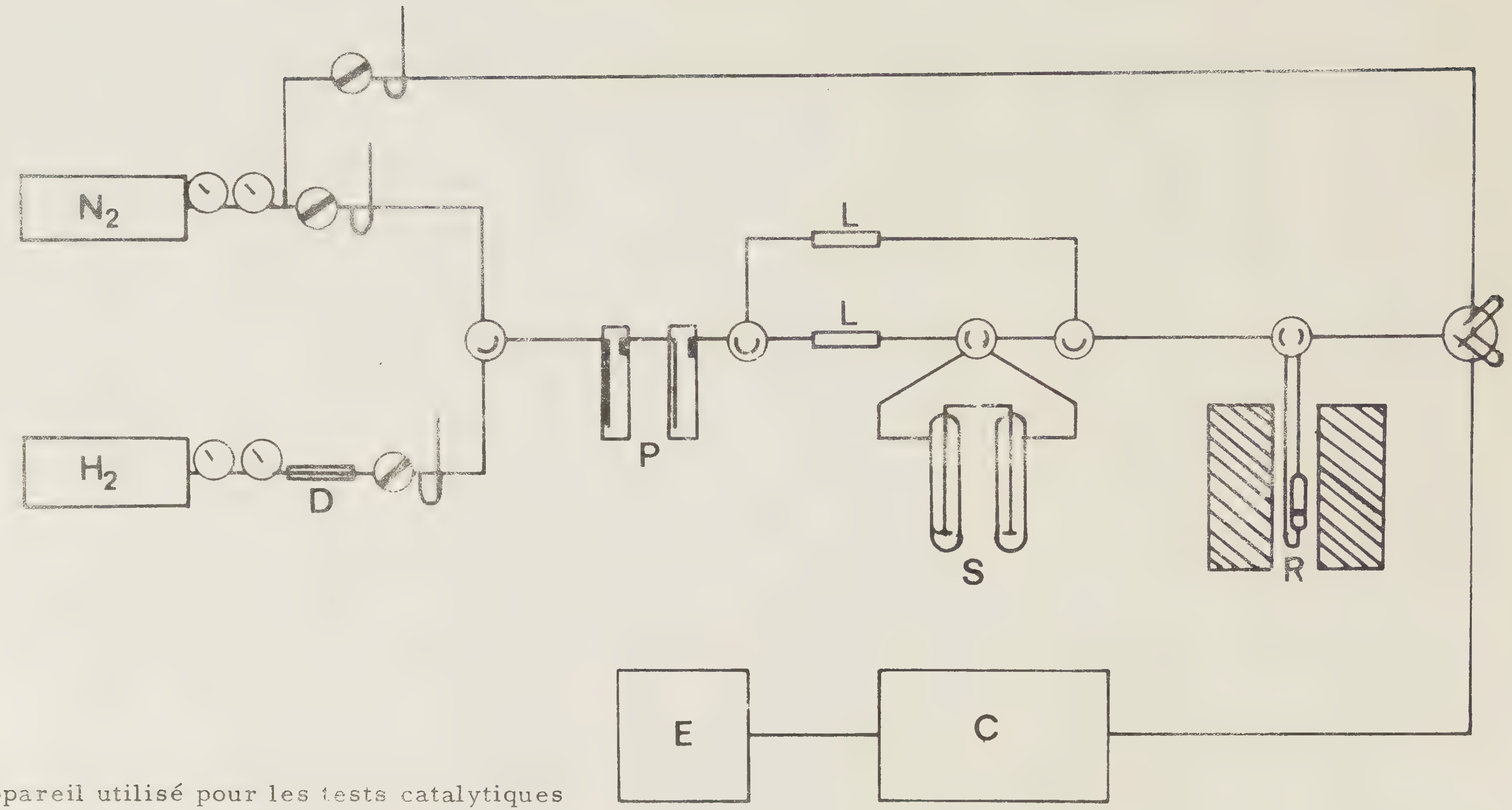
La dispersion des particules métalliques obtenues par réduction de nos catalyseurs à 500 °C a également été déterminée, en plus des mesures de chimisorption, par examens au microscope électronique. Un appareil JEM 100 B, équipé d'une platine goniométrique. et possédant un pouvoir de résolution voisin de 3, 5 Å, a permis ces examens.

La préparation des échantillons est réalisée suivant deux techniques. Dans la première, les solides activés sont mis en suspension dans un milieu aqueux ou alcoolique et traités aux ultrasons. Une goutte de suspension est alors prélevée et déposée sur une grille de mica recouverte de collodion renforcé au carbone. Après séchage, la préparation est examinée telle quelle. La seconde technique est celle de la réplique extractive. Ici, une suspension assez concentrés du composé à examiner est préparée. Quelques gouttes de cette suspension sont prélevées et répandues sur une lame de mica propre, qui est ensuite séchée. Un film de carbone est vaporisé sur l'ensemble échantillon-mica. Après découpage de petites portions du film, ce dernier est décollé du mica sur une solution aqueuse de HF (1 %) et HCl (1 %). Au bout de quelques minutes l'alumine est disoute et, dans le cas du platine au moins, des particules métalliques restent fixées sur le film de carbone. Après plusieurs lavages, la préparation est placée sur une grille de cuivre et examinée. Cette technique permet de "voir" de manière plus nette des petites particules métalliques, puisque le fond apporté par le support est supprimé.

Pour chaque échantillon, au moins deux préparations ont été examinées ; sur chaque préparation une dizaine de clichés a été prise. Un comptage de 1.200 particules a été fait pour chaque catalyseur.

Les deux méthodes décrites précédemment ont conduit, pour le platine supporté, à des résultats très concordants. Par contre, elles n'ont pas permis l'observation de particules de rhénium sur le solide Re_{100}/Al . Il semble, de plus, que dans le cas des catalyseurs Pt_x-Re_{100-x} Al le nombre de particules observables par unité d'aire que la plaque photographique diminue lorsque la concentration en rhénium augmente. Ce phénomène pourrait résulter d'un passage en solution de tout ou partie du rhénium déposé, lors des préparations des grilles. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les catalyseurs activés, riches en rhénium, se réoxydent pendant leur conservation au laboratoire d'autant plus facilement que la concentration en rhénium est plus élevée.

L'utilisation d'une chambre réactionnelle directement adaptée au microscope permettrait, peut-être, de surmonter ces difficultés.



Appareil utilisé pour les tests catalytiques d'hydrogénation de C_6H_6

C : Chromatographe
D : Deoxo
E : Enregistreur
L : Perte de charge
P : Epurateur des gaz
R : Réacteur
S : Saturateur

Figure - 6 -

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ACTIVATION DES CATALYSEURS

II. 1. INTRODUCTION

Les catalyseurs $Pt_xRe_{100-x}Al$, d'une grande importance industrielle (9), n'ont encore fait l'objet que de rares études fondamentales. KLUKSDAHL (10) dans le premier brevet déposé sur ces catalyseurs pense que la présence de platine favorise la réduction par l'hydrogène du sel de rhénium. Une hypothèse identique est envisagée par MENON et coll. (11).

SMITH, BROADBENT et coll. (12) ont étudié la réduction de Re_20_7 dissous ou mis en suspension dans divers solvants, sous des pressions d'hydrogène pouvant atteindre 150 à 200 atm. Ces auteurs montrent que la réduction débute au cours d'une période d'induction assez longue sur les parois du réacteur puis se poursuit à plus grande vitesse principalement à la surface du rhénium déjà formé. En ajoutant 1 % de poudre de Re au milieu réactionnel, ils montrent l'influence catalytique de ce métal vis-à-vis de la réduction de Re_20_7. Il est dans ces conditions possible de conduire la réaction à température plus basse et surtout à pression moins élevée (4 atm. au lieu de 150 à 200). Le remplacement de la poudre de rhénium par du platine ($Pt0_2$) ou du ruthénium (déposé sur charbon) conduit à des résultats comparables.

Par ailleurs, il a été signalé dans de très nombreux articles résumés dans les références (13) et (14) que la présence de platine favorise la réduction soit à l'état de sous-oxyde soit à l'état de métal d'un grand nombre d'oxydes massiques ou déposés sur support, en particulier Ni0, $W0_3$, Fe_20_3, $Mo0_3$, V_20_5.

La réduction de Re_20_7 ou de $HRe0_4$ pur par l'hydrogène conduirait à $Re0_2$ vers 300 °C et au métal vers 500 °C, ou directement au métal au-dessus de 400 °C (15). Ces essais sont cependant réalisés en tube scellé et l'influence des produits gazeux de la réaction n'a pas été prise en considération. De plus, la pression de vapeur de Re_20_7 est très forte, dès 150°C (16) (17).

La réduction de Re_20_7 pur ou déposé sur support est en fait mal connue d'où l'intérêt d'étudier les transformations chimiques résultant d'une activation des catalyseurs $Pt_x\ Re_{100-x}\ Al$.

De plus, dans un but de comparaison, des essais ont été réalisés sur Re_2O_7 pur sur des mélanges obtenus par séchage des solutions aqueuses de H_2PtCl_6 et $HReO_4$ et sur les échantillons d'alumine coimprégnée par H_2PtCl_6 et $HReO_4$.

.. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II. 2. 1. REDUCTION DE Re_2O_7 MELANGE A DIVERS SOLIDES

Ces essais ont été réalisés dans la balance SARTORIUS ELETRONO I VAKUUM équipée du dispositif schématisé sur la figure 2. 10 mg de Re_2O_7 auxquels sont ajoutés 2 mg des différents solides décrits sont pesés dans une nacelle de quartz et simplement mélangés à l'aide de la spatule. Le mélange ainsi réalisé n'est pas très homogène, mais il évite à Re_2O_7 de devenir totalement déliquescent. La nacelle est alors accroch au fil de suspension de la balance et l'ensemble thermogravimétrique est mis sous vide à la température du laboratoire. Lorsque la pression dans l'enceinte atteint 10^{-5} torr, l'hydrogène est introduit (100 torr). Après la réalisation de l'équilibre gravimétrique, la température est élevée à la vitesse de 2 °C. mn^{-1} jusqu'à 400 °C.

La figure 7 représente les résultats les plus typiques. La perte de poids notée à la température du début de l'expérience traduit une certaine désorption lors de la mise sous vide, mais aussi une diminution de masse consécutive à l'introduction de l'hydrogène. Ce dernier phénomène est particulièrement net dans le cas des mélanges Re_2O_7-20% Pt. Il a été montré par diffraction X, que dans ce cas une faible quantité de rhénium métallique est formée aux côtés du platine. A température plus élevée (100 °C), une augmentation sensible de la vitesse de perte de poids est observée dans certains cas. Ce phénomène, attribué à l'élimination de l'eau d'hydratation de Re_2O_7, paraît d'autant moins important que le temps de séjour à l'air du mélange mécanique est plus court.

A partir de 150 °C, deux phénomènes se produisent selon que le produit traité sous hydrogène contient un métal ou non. Si Re_2O_7 est seul ou mélangé à de la poudre de quartz ou si les différents mélanges sont traités sous hélium au lieu d'hydrogène, une perte de poids très rapide est notée. Terminée vers 200 °C, cette perte de poids s'accompagne dépôt de solide bleuâtre sur les parois froides du tube laboratoire. ans ces conditions, il ne reste qu'une quantité infime de solide sur les rois de la nacelle. Sous pression d'hydrogène de 100 torr, Re_2O_7

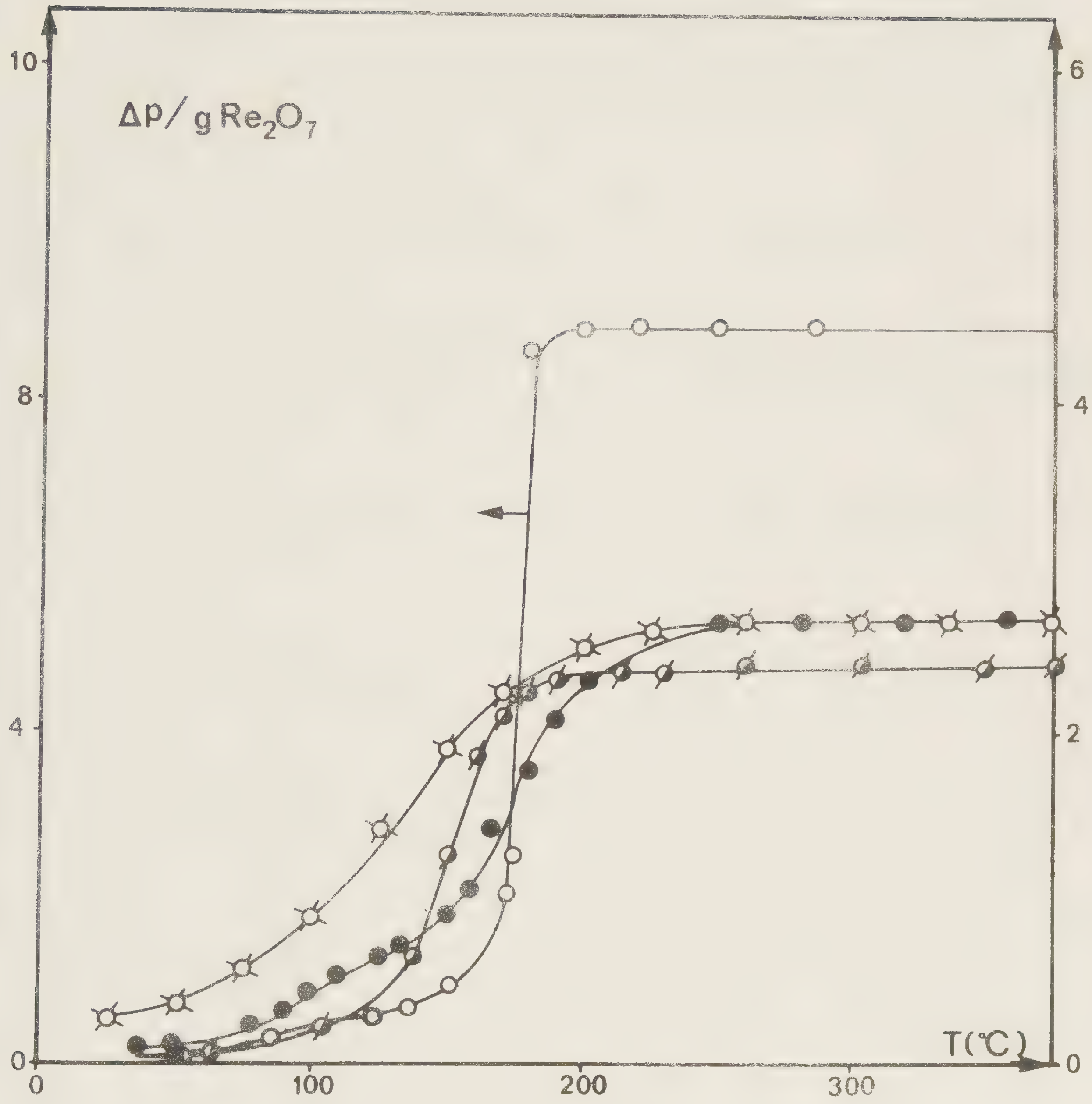


Figure - 7 -

Réduction de $Re_2 0_7$ catalysée par divers solides

○ $Re_2 0_7$ pur ou mélangé avec la poudre de quartz

⌘ $Re_2 0_7$ mélangé avec Pt

ø $Re_2 0_7$ mélangé avec Pd

● $Re_2 0_7$ mélangé avec R

n'est donc pas réduit au- dessous de 200°C, mais il se sublime en totalité.

Par contre, en présence de 20 % de platine, palladium ou rhénium, la perte de poids sous hydrogène est limitée et le palier obtenu est voisin dans tous les cas. Les pertes de poids entre 100 et 400 °C correspondent bien à la perte de poids théorique de la réduction de Re_2O_7 en Re. L'effet promoteur des différents additifs se manifeste dans l'ordre

$$Pt > Pd > Re$$

comme le montrent les températures de demi-réduction de Re_2O_7 de la figure 7.

Une analyse par diffraction X des produits traités à 400 °C sous hydrogène montre, à côté de Pt et Pd, les raies du rhénium métallique. Dans le cas d'un mélange de Re avec Re_2O_7 le produit final est du rhénium pur.

Il ressort de ces essais que la présence de Pt, ou Re favorise de manière spectaculaire la réduction de Re_2O_7 en Re et évite complètement la sublimation de l'oxyde.

II. 2. 2. REDUCTION DES SOLIDES OBTENUS PAR SECHAGE LENT DES SOLUTIONS AQUEUSES DE H_2PtCl_6, DE $HReO_4$ ET DE LEUR MELANGE

De petites quantités des deux solutions sont introduites dans la nacelle en quartz, séchées lentement sous une lampe à infra-rouge, puis mises rapidement sous vide dans la balance SARTORIUS.

A température ambiante et sous pression d'hydrogène de 500 torr, on a observé, après une période d'induction de durée variable et peu reproductible, la présence de points noirs qui se développent progressivement pendant que de nouveaux germes apparaissent également. Assez rapidement des zones de contact s'établissent entre les différents germes en cours de croissance. L'ensemble du produit noircit peu à peu.

La courbe de réduction est d'allure générale autocatalytique. La présence d'eau ne gêne pas le déroulement de cette réaction qui tend, au contraire, à se produire plus rapidement si les sels sont moins bien séchés. Notons d'ailleurs qu'une solution aqueuse de H_2PtCl_6,

traversée par un courant d'hydrogène ou même seulement léchée par lui, donne rapidement naissance à un solide noir qui reste longtemps en suspension.

Aussi bien pour H_2PtCl_6 pur que pour des mélanges de H_2PtCl_6 et $HReO_4$, la réduction en thermobalance à température ambiante conduit au platine métallique seul comme le montrent différents clichés X. La présence de $HReO_4$ ne fait que ralentir la réduction de H_2PtCl_6, d'autant plus que la quantité de $HReO_4$ est plus grande.

A la fin de la réaction à la température du laboratoire, l'échantillon est chauffé progressivement (4°C. mn^{-1}) sous hydrogène. Une nouvelle perte de poids est enregistrée qui se termine vers 200°C. L'analyse par diffraction X des solides détecte alors du rhénium métallique à côté du platine. Aucune formation d'alliage n'est mise en évidence. Sur un solide contenant environ 30 % Pt et 70 % Re la réduction a été poursuivie jusqu'à 500°C. Ici encore, le cliché X ne présente que les raies caractéristiques de Pt et Re.

Ces résultats donnent à penser que dans les solutions aqueuses de H_2PtCl_6 et de $HReO_4$ les deux composés restent individualisés. De plus, tout au moins quand les sels de départ ne sont pas déposés sur support, leur réduction a lieu en deux étapes bien distinctes (formation de Pt puis de Re) et ne conduisent pas facilement à des alliages. Enfin, comme dans le paragraphe précédent, la présence de platine, à proximité immédiate de $HReO_4$, favorise la réduction de ce dernier par l'hydrogène. Dans les conditions de ces essais, aucune sublimation n'a été observée.

II. 2. 3. REDUCTION DE H_2PtCl_6, DE $HReO_4$ ET DE LEURS MELANGES DEPOSES SUR SUPPORT D'ALUMINE

Les expériences rapportées ici concernent principalement la série de catalyseurs $Pt_xRe_{(100-x)}Al$ à 2 % (Pt + Re) préparés par coimprégnation de l'alumine γ par des solutions aqueuses de H_2PtCl_6 et $HReO_4$.

II. 2. 3. 1. Essais qualitatifs

II. 2. 3. 1. 1. Analyse thermique différentielle (A. T. D.)

La masse d'échantillon est voisine de 200 mg, le produit de référence est une alumine α de faible aire spécifique. La vitesse de chauffage est de 10°C. mn^{-1} et le débit d'hydrogène fixé à 3 l. h^{-1}.

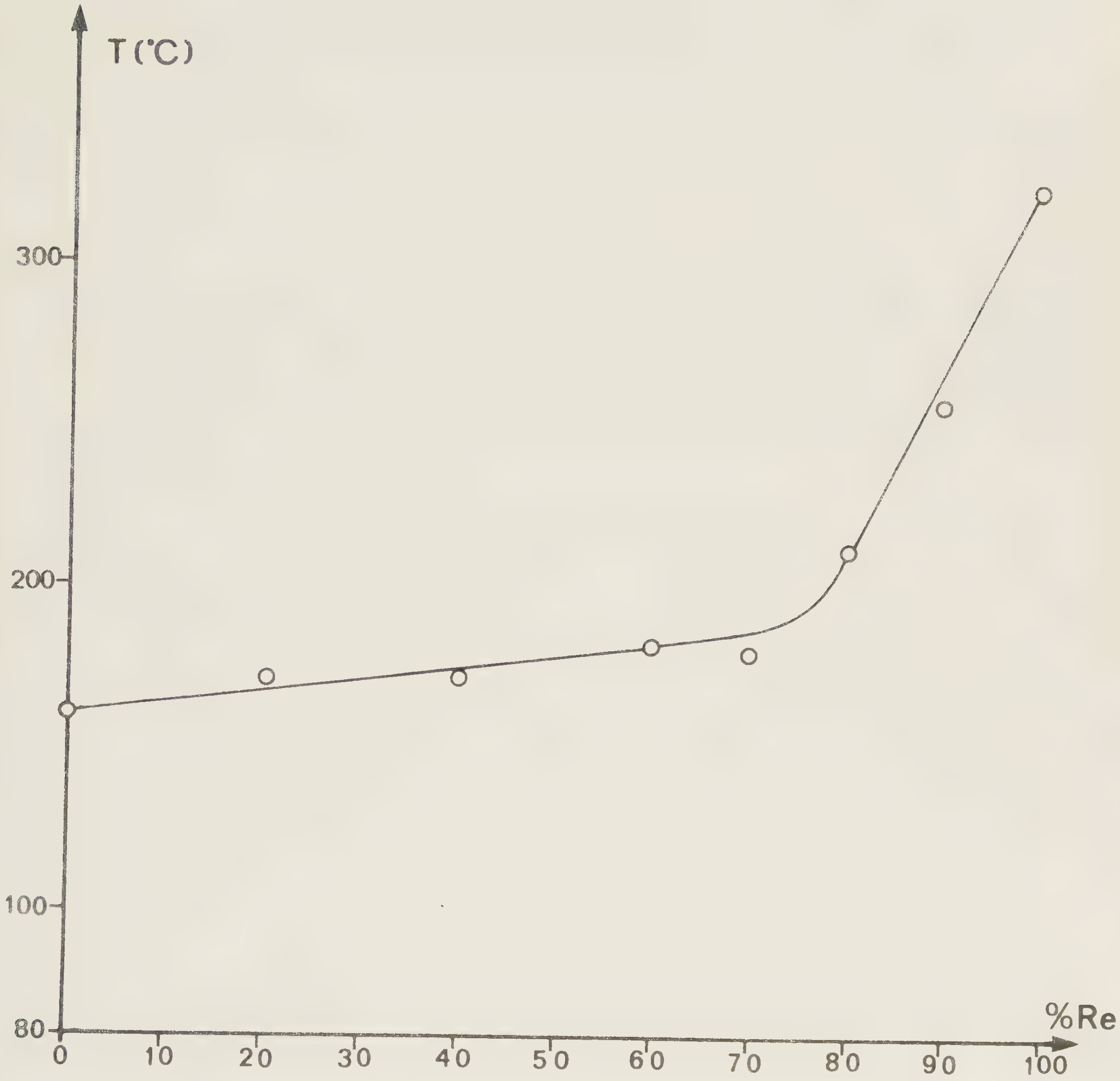


Figure - 8 -

Température du maximum du pic d'ATD sous hydrogène, en fonction de la composition des catalyseurs

Pour tous les échantillons testés, il n'a été observé qu'un seul pic de réduction, exothermique, dont la température du maximum est reportée en fonction de la teneur en Re sur la figure 8. La température de réduction (160-180°C) varie peu de $Pt_{100}Al$ à $Pt_{30}Re_{70}Al$. Elle croît aux plus fortes teneurs en rhénium et atteint 330°C pour $Re_{100}Al$. La valeur trouvée pour $Pt_{100}Al$ est en bon accord avec les données de MILLS (18)

II. 2. 3. 1. 2. Analyse thermogravimétrique différentielle (A. T. G. D.)

La nacelle échantillon contient le produit à étudier, la nacelle tare une même masse du support seul qui ne contient d'ailleurs pas forcément la même quantité d'eau que le support du catalyseur. Les solides, après avoir été placés sous vide (10^{-5} torr) à la température du laboratoire sont mis en contact avec l'hydrogène (p = 500 torr) puis chauffés à 500 °C (8°C. mn^{-1}). La symétrie du montage n'étant pas parfaite, il n'est pas possible d'analyser les résultats de manière absolue.

La réduction de $Pt_xRe_{(100-x)}$ Al au cours de la montée de température ne traduit cependant pas une brusque perte de poids du catalyseur par rapport au témoin. La température à laquelle la vitesse de perte de poids est maximale est de 180°C pour $Pt_{100}Al$, 200 °C pour $Pt_{50}Re_{50}Al$ et 320 °C pour $Re_{100}Al$. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats d'A. T. D. De plus, la réduction apparaît comme un phénomène unique, ce qui implique une simultanéité au moins partielle de la réduction de H_2PtCl_6 et $HReO_4$ codéposés sur support. Si la réduction de $Re_{100}Al$ est réalisée sous faible pression d'hydrogène (1 torr), la perte de poids qui lui correspond diminue d'intensité et est décalée vers les hautes températures (420 - 430 °C).

II. 2. 3. 2. Essais quantitatifs : volumétrie

Les essais précédents ne permettant pas de savoir si la réduction de H_2PtCl_6 et $HReO_4$ déposés sur support est totale, il a été fait appel à la volumétrie sous basse pression pour mesurer les quantités d'hydrogène consommées lors de l'activation. L'appareillage et le protocole opératoire ont été décrits au chapitre I paragraphe I. 2. 2. 2.

Réduction des catalyseurs coimprégnés $Pt_x Re_{(100-x)} Al$.

La figure 9 retrace les courbes obtenues lors de la réduction des différents catalyseurs.

La courbe 1 est relative à $Re_{100}Al$. L'équilibre de pression n'est atteint, à 600 °C, qu'au bout de plusieurs heures. La présence de 10 % de platine ($Pt_{10}Re_{90}Al$) (courbe 2) suffit à abaisser notablement la température de réduction. Pour les catalyseurs contenant 20 % Pt et plus, le domaine de température où se produit la réduction varie peu.

En se reportant aux résultats d'A. T. D., on constate que le fait d'opérer sous faible pression d'hydrogène modifie assez peu la température de réduction des composés riches en platine (décalage de 100 °C environ). Par contre, il y a un décalage de plus de 200 °C dans le cas de $Re_{100}Al$, ce qui confirme les observations faites par thermogravimétrie différentielle.

La diminution du volume d'hydrogène consommé par les catalyseurs les plus riches en platine, au-delà d'une certaine température, est attribuée à la désorption de l'hydrogène chimisorbé par la phase métallique. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de ABEN et coll. (19) sur la thermodésorption de l'hydrogène chimisorbé par les catalyseurs Pt/Al_2O_3.

Aux fortes teneurs en rhénium ce phénomène disparaît, probablement par suite d'un effet de compensation entre la fin de la réduction (augmentation du volume d'hydrogène consommé) et la désorption de l'hydrogène (diminution du volume d'hydrogène consommé).

Le tableau III rend compte des valeurs du volume total d'hydrogène consommé après avoir stabilisé la température à 600°C et attendu l'équilibre de pression pour quelques catalyseurs

Tableau III

Catalyseur	V_{H_2} NTP $cm^3 . g^{-1}$	
	observé	théorique
$Pt_{100}Al$	3,4	4,6
$Pt_{70}Re_{30}Al$	4,75	4,8
$Pt_{50}Re_{50}Al$	5,1	5,7
$Re_{100}Al$	8,0	8,4

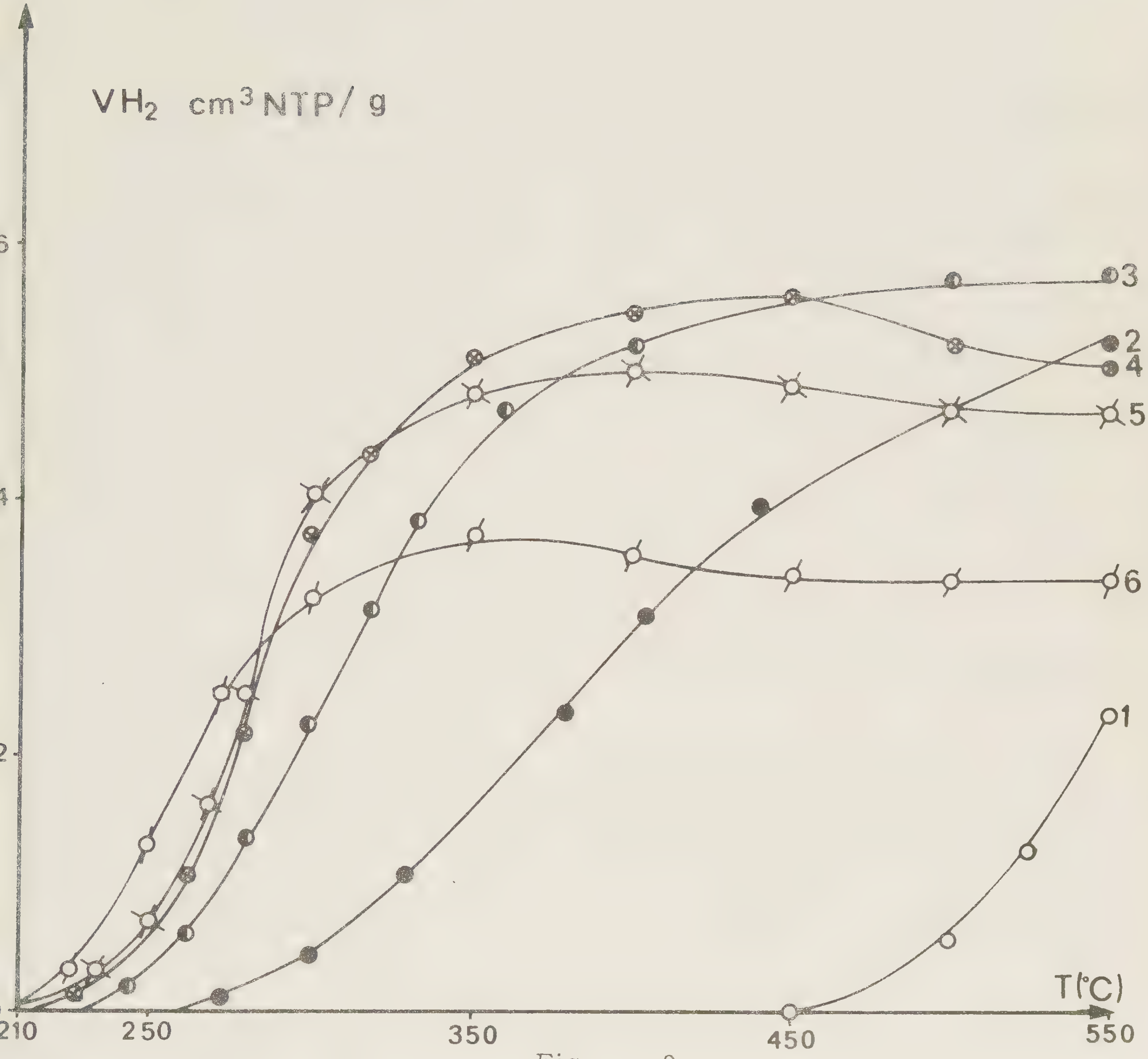


Figure 9

Réduction des catalyseurs coimprégnés $Pt_xRe_{(100-x)}Al$

Courbe 1 : $Re_{100}Al$

Courbe 2 : $Pt_{10}Re_{90}Al$

Courbe 3 : $Pt_{20}Re_{80}Al$

Courbe 4 : $Pt_{50}Re_{50}Al$

Courbe 5 : $Pt_{70}Re_{30}Al$

Courbe 6 : $Pt_{100}Al$

Les valeurs calculée ($8,4\ cm^3.\ g^{-1}$) et mesurée ($8,0\ cm^3.\ g^{-1}$) pour la réduction de $Re_{100}Al$ sont en bon accord. Ceci indique que la réduction de Re^{+7} en Re° est totale dans les conditions de l'expérience. Un résultat comparable bien que moins précis a aussi été obtenu dans un appareil volumétrique à plus haute préssion (p = 300 torr) à température bien plus basse (300 - 350 °C).

En présence de platine, la réduction de Re^{+7} en Re° est également totale. Le tableau III montre en effet que les volumes d'hydrogène consommé pour la réduction de $Pt_xRe_{(100-x)}Al$ sont voisins de ceux calculés à partir des valeurs obtenues pour $Pt_{100}Al + Re_{100}Al$. Le fait que la réduction de $Pt_{100}Al$ consomme nettement moins d'hydrogène ($3,4\ cm^3\ g^{-1}$) que la quantité calculée ($4,7\ cm^3 g^{-1}$) pourrait résulter d'un début de décomposition de H_2PtCl_6 déposé sur support, lors du séchage à 110°C à l'étuve. Le dégré moyen d'oxydation du platine serait donc inférieur à 4 avant la réduction par l'hydrogène. Une telle observation paraît conforme aux résultats de COMPAGNON (6) qui a montré par des dosages de chlore que l'acide chloroplatinique déposé sur alumine amorphe est partiellement décomposé après séchage sous vide à 110 °C.

II. 2. 3. 2. 2. Réduction de catalyseurs préparés par imprégnations successives

La première imprégnation est suivie d'une activation sous hydrogène à 500 °C, le catalyseur réduit étant ensuite réimprégné par une solution du deuxième métal.

La courbe 1 de la figure 10 représente la réduction d'un solide $Pt_{20}Re_{80}Al$, imprégné successivement de cette manière par Pt puis Re, et la courbe 2 celle du solide coimprégné. Les deux courbes sont d'allure voisine, mais la consommation d'hydrogène commence à plus basse température (50°C environ) dans le cas de la courbe 1. Ceci indique que les effets catalytiques du platine sur la réduction de $HReO_4$ déposé sur support sont dus, au moins en majeure partie, au platine métallique et non à l'acide chloroplatinique.

Par ailleurs, le fait de déposer Re sur Al_2O_3 en deux fois au lieu d'une ne modifie pas beaucoup la réductibilité de ce solide, ni le volume d'hydrogène consommé lors de sa réduction. Le rhénium métallique du solide imprégné et réduit à 500°C est donc totalement réoxydé en Re_2O_7 lors de son contact avec l'air ambiant ou avec la solution de $HReO_4$ utilisée pour la seconde imprégnation.

II. 2. 3. 2. 3. Réduction de mélanges mécaniques

La figure 11 retrace les principales courbes observées. La courbe 1 a été obtenue en superposant 3 couches, de $Pt_{100}Al$, d'Al_2O_3 et de $Re_{100}Al$. L'alumine sert ici simplement à éviter tout contact entre des quantités égales (50 mg) de deux catalyseurs purs. La réduction se produit en deux temps, ce qui montre l'absence totale d'interaction entre les deux catalyseurs. Mais si ces derniers sont mélangés (50 % - 50 %) par broyage, dans un mortier en agate (masse mélangée : 200 mg, durée 5mn), leur réduction conduit à la courbe 2. L'influence promotrice du platine sur la réduction de $HReO_4$ est manifeste. L'augmentation du volume d'hydrogène consommé à 530 - 500 °C est attribuée à la réduction d'une faible fraction de $Re_{100}Al$, mal mélangée à $Pt_{100}Al$. Une amélioration de la qualité du mélange ferait sans aucun doute disparaître ce dernier phénomène.

La courbe 3 a trait à la réduction du mélange mécanique de $Pt_{100}Al$ préréduit avec $Re_{100}Al$. Elle diffère peu de celle observée pour $Pt_{50}Re_{50}Al$ (figure 9 courbe 4) sauf que, ici encore, la consommation d'hydrogène débute dès la température du laboratoire. Le volume d'hydrogène consommé à cette température (0, 75 $cm^3. g^{-1}$) est proche de celui nécessaire à la réduction de l'oxygène adsorbé sur Pt (0, 85 $cm^3. g^{-1}$).

Enfin, la courbe 4 représente la réduction du mélange de $Pt_{70}Re_{30}Al$ préréduit avec $Re_{100}Al$. Sa simulitude avec la courbe 3 permet de conclure que $Pt_{100}Al$ et $Pt_{70}Re_{30}Al$ ont, vis-à-vis de la réduction de $HReO_4$ déposé sur Al_2O_3, un effet promoteur comparable.

Un autre essai a consisté à réduire un échantillon de $Re_{100}Al$ dans lequel était plongé un fil très fin de platine. Il n'a pas été noté d'effet catalytique de ce fil pour la réduction. En stoppant cette dernière à un taux limité, il n'a pas été observé de noircissement préférentiel (les catalyseurs réduits sont noirs) aux abords du fil.

Enfin, en utilisant la réaction de bleuissement de WO_3 (formation de WO_3H_x) il a été confirmé que Re possède un pouvoir activant de l'hydrogène, assez important, bien qu'apparemment inférieur à celui de Pt. Les conditions expérimentales ont été les suivantes. Un mélange mécanique de Re et WO_3 (5 % Re) a été préparé par broyage dans un mortier en agate. L'échantillon (20 mg.) a été mis sous vide (10^{-5}torr) pendant 15 mn puis en contact avec une pression d'hydrogène de 300 torr. De l'eau, reconnue indispensable dans le cas de Pt-WO_3 (20) est certainement présenté à la surface du solide, les conditions de désorption

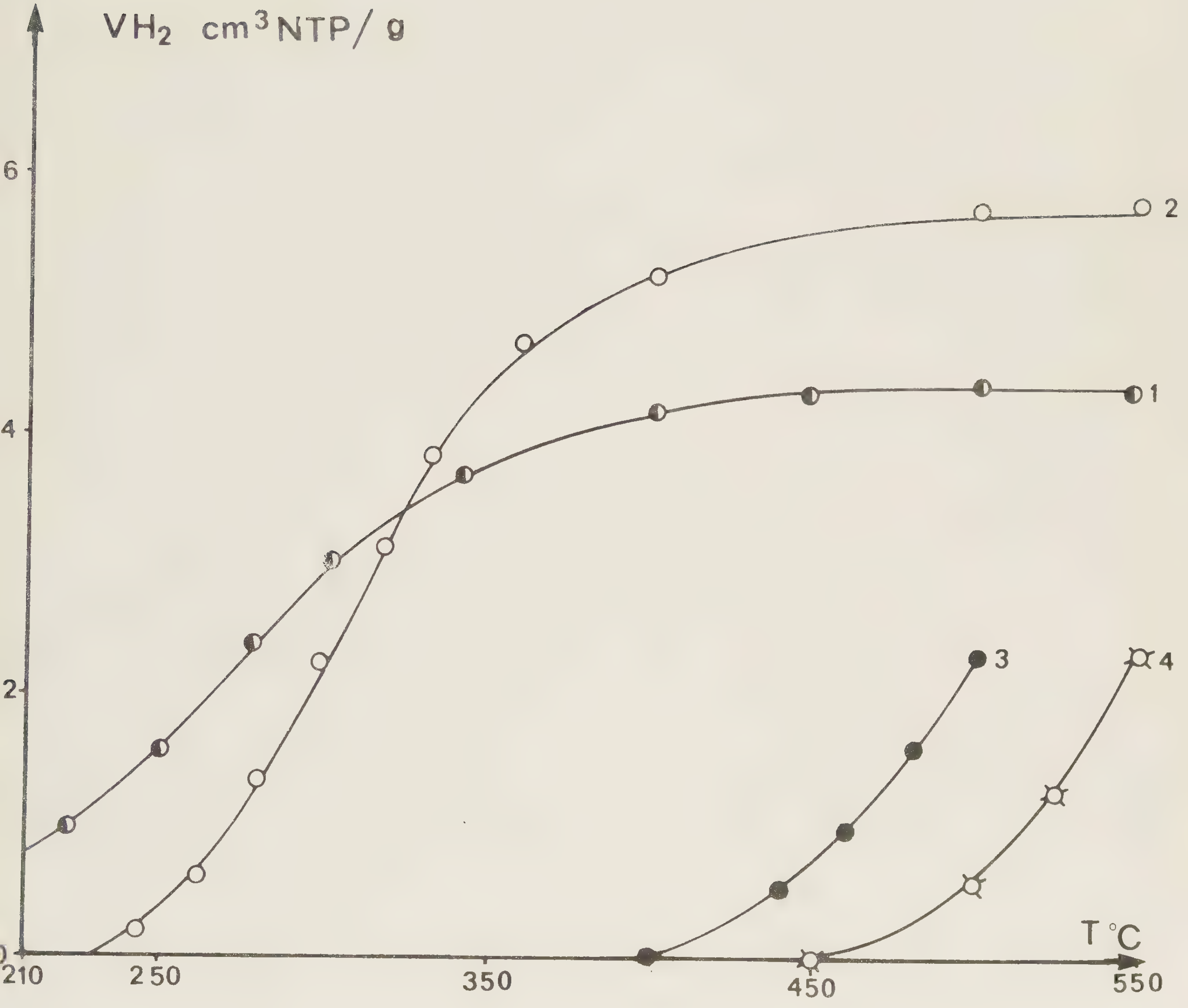


Figure - 10 -

Réduction des catalyseurs préparés par imprégnations successives

Courbe 1 : Pt_{20} (réduit) $Re_{80}Al$

Courbe 2 : $Pt_{20}Re_{80}$ Al

Courbe 3 : Re_{20} (réduit) Re_{80} Al

Courbe 4 : Re_{100} Al

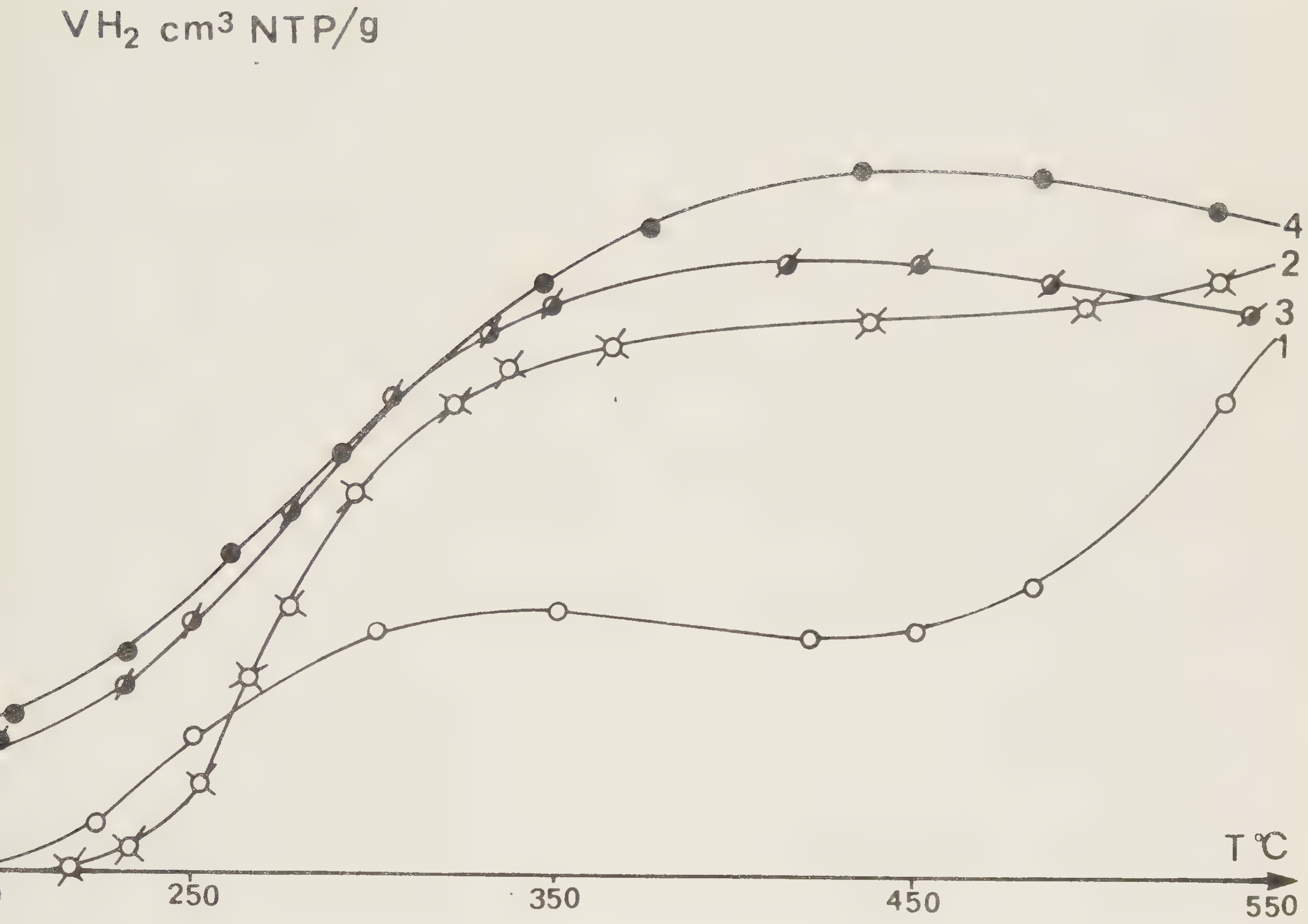


Figure - 11 -

Réduction des mélanges mécaniques

Courbe 1 : $Pt_{100}Al$, Al_2O_3, Re_{100} Al (superposés successivement)

Courbe 2 : $Pt_{100}Al$; $Re_{100}Al$, mélangés (50 % - 50 %)

Courbe 3 : Pt_{100} (réduit), Re_{100} Al, mélangés (50 % - 50 %)

Courbe 4 : $Pt_{70}Re_{70}$ Al (réduit), $Re_{100}Al$ mélangés (50 % - 50 %)

ne permettant pas d'éliminer l'eau chimisorbée sur WO_3. De plus, l'hydrogène doit réduire lentement l'oxygène adsorbé sur Re (21) et libérer de l'eau qui peut rester sur le solide. La couleur bleu intense caractéristique du bronze de tungstène a été observée après environ 15 h pour Re-WO_3 au lieu de 1 h environ pour Pt-WO_3. Dans les mêmes conditions, nous n'avons observé aucun changement de couleur des mélanges Ag-WO_3 et Ni (ex-oxalate)-WO_3. Le résultat obtenu avec le nickel est en accord avec les travaux de ERSHOW (22). Cet auteur a montré que la formation de WO_3H_x en présence de différents catalyseurs au nickel n'a pas lieu avant 150 °C et que la vapeur d'eau, contrairement au cas du platine, ne favorise pas le phénomène.

II. 3. DISCUSSION DES RESULTATS

II. 3. 1. SOLIDES NON SUPPORTES

BOUDART et coll. (23), étudiant la réduction par l'hydrogène de CuO pur ou mélangé à 2, 5 % de noir de platine, ont montré qu'à 25 °C 2 à 3 % de cet oxyde sont réduits en présence de Pt. La température de réduction de CuO étant habituellement voisine de 150 °C (24), ils pensent que la réaction en présence de platine est réalisée par une espèce H^* activé, plus efficace que H_2 moléculaire. Il y aurait adsorption d'hydrogène sur le platine, dissociation et migration de l'espèce dissociée jusqu'à la surface des particules de CuO où H^* réagirait très facilement avec O^{--}.

Le rôle de l'eau qui sert de cocatalyseur dans le cas de WO_3 est ici moins bien défini. Lorsque la couche de cuivre métallique devient trop importante, la réaction s'arrête soit à cause de la désactivation de H^* soit parce que la diffusion de H^* au travers des couches de cuivre devient très lente. Ce phénomène d'activation et de migration d'une espèce H^* active est appelé par BOUDART (20) "spill over".

Le tableau IV montre que l'effet du platine est beaucoup plus marqué dans le cas de Re_2O_7 que dans celui de CuO. Le schéma précédent ne suffit donc pas à expliquer les observations réalisées sur Re_2O_7.

Tableau IV

Solide	Température nécessaire à une réduction complète	% de réduction à 25 ° C
Re_2O_7	400 - 500 ° C	0
CuO	140 - 160 ° C	0
Re_2O_7 + Pt	150 - 200 ° C	3 - 5
CuO + Pt	140 - 160 ° C	2 - 3

En fait, le mélange de Re_2O_7 et de noir de platine est partiellement réhydraté avant sa mise sous vide. Il y a donc formation de $HReO_4$, nH_2O déliquescent dont la migration jusqu'au grain de Pt est possible. Re_2O_7 peut ainsi venir s'adsorber sur des grains de platine et réagir avec l'hydrogène chimisorbé, comme le ferait une molécule organique telle que le benzène. Cette réaction engendre du rhénium et de l'eau qui est susceptible de participer au transfert d'une nouvelle couche de $HReO_4$ jusqu'au métal. L'hydrogène adsorbé sur Pt-Re pourrait réduire $HReO_4$, en donnant de l'eau et un solide Pt-Re-Re. . . Le processus se poursuivrait jusqu'à ce que l'influence du platine cesse de se faire sentir. Des mécanismes mixtes comprenant un transport à la fois d'H^* et de $HReO_4$ peuvent aussi être envisagés puisque l'entité qui est à la base de la migration, c'est-à-dire l'eau, est la même dans les deux cas.

L'absence de formation de rhénium métallique, lors de la réduction à température ambiante des mélanges séchés de H_2PtCl_6 et $HReO_4$ n'est pas surprenante. D'une part, les contacts Pt-Re_2O_7 ($HReO_4$) doivent être peu nombreux et de mauvaise qualité (la réduction de H_2PtCl_6 s'accompagne d'une forte contraction des particules). D'autre part, la quantité d'eau résiduelle sur Re_2O_7 ($HReO_4$) peut être insuffisante pour favoriser l'une ou l'autre des migrations envisagées.

La réduction totale de Re_2O_7 en Re, à 150-200°C, en présence de Pt, Pd, Re s'explique aussi à partir des considérations précédentes. Le fait que Pd paraît moins actif que Pt, ce qui n'est pas le cas dans de nombreuses autres réductions, pourrait provenir d'une différence du taux d'hydratation des solides. On note en effet sur la figure 7 que la

désorption d'eau à basse température est très limitée dans le cas de Pd. En ce qui concerne Re, son état de division est inférieur à celui du Pt, mais ceci ne suffit pas à expliquer son écart d'efficacité par rapport à Pt. Un autre argument à prendre en considération est la réactivité de l'oxygène adsorbé soit sur Pt, soit sur Re avec l'hydrogène gazeux. La réduction par l'hydrogène de l'oxygène adsorbé sur Pt est quasi instantanée. Par contre, selon KUBICKA (21) l'oxygène chimisorbé irréversiblement par Re à température ambiante n'est réduit que très lentement par H_2 à cette température. Ceci rend compte des différences d'activité de Pt et de Re à basse température, tant pour la réduction de Re_2O_7 que dans le test de bleuissement de WO_3. Comme l'oxygène adsorbé sur Re en poudre est réduit totalement par H_2 au-dessus de 100°C, le pouvoir activant du rhénium métallique pur devient alors vraisemblablement beaucoup plus marqué. Ceci explique que la réduction de $Re_2O_7(HReO_4)$ est totale en-dessous de 200 °C en présence aussi bien de Re que de Pt. On peut donc envisager une activation de l'hydrogène par les métaux ajoutés et la migration d'une espèce H^* sur Re_2O_7 dont la réduction est alors rapide. Dès que des germes de Re sont formés, ils prennent le relais de l'espèce ajoutée, pour activer l'hydrogène et le rendre efficace vis-à-vis de la réduction de Re_2O_7 $(HReO_4)$ restant.

Mais un second schéma, basé sur la migration en phase gazeuse de Re_2O_7 est aussi imaginable. La forte tension de vapeur de Re_2O_7 au-delà de 100 °C confère à ce dernier une grande mobilité. Re_2O_7 peut, de ce fait, parvenir jusqu'à Pt, Pd ou Re où il réagira avec H_2 adsorbé pour former du Re métallique participant à son tour au processus de réduction.

Dans l'état actuel des recherches, il s'avère difficile de préciser la part qui revient à chacun de ces deux mécanismes.

II. 3. 2. REDUCTION DES MELANGES DE H_2PtCl_6 et $HReO_4$ DEPOSES SUR SUPPORT

Il ressort des mesures de volumétrie à basse pression et de quelques essais de contrôle que $HReO_4$ déposé sur Al_2O_3 est passé à l'état de Re métallique après activation à 500 °C sous courant d'hydrogène, qu'il soit seul ou mélangé au platine. Ce point est important

puisque la réductibilité de nombreux oxydes (Ni, Fe...) déposés sur alumine est fortement diminuée par rapport à celle de l'oxyde pur. Comme l'oxyde de rhénium seul n'est réduit en métal qu'au-dessus de 400 °C, l'alumine n'exerce donc pas d'effet inhibiteur important dans ce cas.

L'influence de la pression d'hydrogène sur la réductibilité des différents solides est aussi à souligner. Alors que la température de réduction de $Re_{100}Al$ est nettement modifiée par une variation de la pression, la réduction de Pt_{100} ou de composés mixtes est effectuée dans des proportions moindres, comme le montrent les données consignées dans le tableau V.

Tableau V

Solide	T°C A. T. D. pH_2 = 1 torr	T°C thermogravimétrie PH_2 = 100 torr	T°C volumétrie P_{H_2} = 1 torr
$Re_{100}Al$	350	320	500
$Pt_{50}Re_{50}Al$	180	200	250
$Pt_{100}Al$	160	180	250

Ces résultats sont en accord avec les observations de SMITH, BROADBENT (12) qui, sous des pressions d'hydrogène de 150 à 200 atmosphères trouvent une température de réduction de ReO_7 voisine de 150 °C seulement. Comme la présence de platine favorise aussi la réduction de Re_2O_7, il est normal que l'influence d'une diminution de pression soit estompée lorsque Pt et Re_2O_7 sont mélangés.

Par ailleurs, l'existence d'un composé unique, incluant à la fois Pt et Re dans les solides coimprégnés non réduits paraît peu vraisemblable, même si un phénomène apparemment unique de réduction est décelé. En effet, la courbe de réduction de $Pt_{50}Re_{50}Al$ diffère peu de celle d'un mélange mécanique (50 % - 50 %). de $Pt_{100}Al$

et $Re_{100}Al$. L'état du platine dans ces catalyseurs bimétalliques non réduits est donc probablement comparable à celui retenu par MAATMAN et coll. (25) pour l'alumine imprégnée par H_2PtCl_6.

L'état de Re dans les catalyseurs non réduits est mal connu. Le perrhénate d'aluminium a été synthétisé par BOND et CAPESTAN (26) par réaction en tube scellé de Re_2O_7 avec de l'alumine calcinée à 1.100 °C, entre 450 et 550 °C. Ces mêmes auteurs réduisent $Al(ReO_4)_3$ en Re métallique et Al_2O_3 sous courant d'hydrogène entre 220 et 260 °C. Bien que l'existence d'un tel composé n'ait pas été mise en évidence par nos solides, elle n'est pas impossible, compte tenu de l'état de division de l'alumine utilisée. L'écart entre la température de réduction de $Re_{100}Al$ (320 - 330 °C) et celle de $Al(ReO_4)_3$ (220 - 260 °C) n'est pas très important, compte tenu d'une part des différences du protocole expérimental, d'autre part d'un éventuel effet de stabilisation de Al_2O_3 sur le perrhénate d'aluminium éventuellement présent dans nos solides.

Quoi qu'il en soit, la volatilité de Re_2O_7 ($HReO_4$) est très diminuée lorsqu'il est déposé sur Al_2O_3. Aucune perte de rhénium n'a été observée ni au cours de l'activation sous haute ou basse pression, ni au cours du séchage, ni lors de traitements sous hélium jusqu'à des températures voisines de 500 °C. Le transport de Re_2O_7 ($HReO_4$) en phase gazeuse paraît donc impossible dans les catalyseurs $Pt_xRe_{(100-x)}Al$, même à température assez élevée (supérieure à 200 - 300 °C), dans l'hydrogène ou en atmosphère inerte. Une migration en phase adsorbée demeure par contre possible, que le rhénium soit ou non à l'état de $Al(ReO_4)_3$. La forte hygroscopicité des composés de rhénium Re_2O_7, [$Al(ReO_4)_3$] ne peut que favoriser une telle migration.

L'effet positif du platine sur la réduction de Re_2O_7 ($HReO_4$) peut résulter :

- de l'activation de l'hydrogène par Pt, de la migration d'H^* en phase gazeuse jusqu'à Re_2O_7 [$Al(ReO_4)_3$] ;

- de l'activation de l'hydrogène par Pt, de la migration d'H^* en phase adsorbée jusqu'au composé du rhénium ;

- de la migration superficielle d'un composé du rhénium jusqu'aux particules de platine.

II. 3. 2. 1. Migration de H* par la phase gazeuse

Son existence a été avancée à propos d'expériences de réduction d'oxydes ($Cu0$, $Mo0_3$, $W0_3$) par de l'hydrogène passant préalablement sur un activateur situé à une certaine distance de l'oxyde. Les principaux activateurs étaient Pt ou Pd. Une première série de travaux, assez anciens (1920 - 1930) a été partiellement passée en revue par COPAUX (29) et TAYLOR (30). Deux cas sont à distinguer suivant que l'activateur est porté (31) ou non (30) à haute température. Les résultats obtenus sont très contradictoires. Par exemple, MITCHELL et Coll. (32) à la suite d'un travail d'ANDERSON (32), ont montré que si H_2 pur passe sur Pt avant d'entrer en contact avec Cu0, la température de réduction de cet oxyde est inchangée. Mais si l'hydrogène contient de 0,02 à 0,2 % d'oxygène, la température de réduction de Cu0 est abaissée de 116 à 82 °C. La distance maximale entre activateur et échantillon d'oxyde est de 5 cm. Ces résultats n'ont pu être reproduits, ni par COPAUX et coll. (33) ni par HOCART (34). Un résultat voisin a été obtenu au laboratoire. La présence de nickel réduit, à quelques centimètres d'un échantillon d'oxyde de nickel préparé à haute température abaisse effectivement la température de réduction de Ni0 par H_2 d'une dizaine de degrés. Nous attribuons ce résultat à une ultrapurification de l'hydrogène. Plus récemment, VORONTZOV et KOCHKINA (35) ont montré que la présence d'un fil de Pt au-dessus d'une lame de cuivre ou de fer, partiellement oxydée, favorise la réduction de la couche d'oxyde. PAVLYUCHENCKO (36) à proposé un mécanisme de réaction en chaîne pour rendre compte de ce résultat. Il semble actuellement admis que l'atomisation de l'hydrogène sur le platine ne peut avoir lieu que si la métal est porté à haute température (37). Cette atomisation serait facilitée par la présence de 0_2 adsorbé (28) (38) qui pourrait ne servir, conformément aux idées de MITCHELL (31) qu'à provoquer des accroissements locaux importants de température. A l'encontre de l'hypothèse d'une atomisation d'hydrogène suivie d'une migration en phase gazeuse, il faut signaler aussi les résultats de NEUGEBAUER et coll. (39) qui, avec KHOOBIAR (40) et BOUDART (20) ont examiné l'influence de Pd ou Pt sur la réduction de $W0_3$. Par microscopie optique, en chambre chauffante, ces auteurs ont montré qu'aucune action promotrice n'a lieu s'il n'y a pas contact intime entre Pt ou Pd d'une part et $W0_3$ de l'autre.

La migration de H^* par la phase gazeuse, déjà très sujette à caution, ne peut pas être retenue pour la réduction de Re_2O_7 $[Al(ReO_4)_3]$ déposé sur alumine, en présence de Pt. Les espèces H^* créées par le platine ont en effet une très grande probabilité d'être désactivées au contact du support, avant d'avoir atteint le composé à réduire. De plus, il y a lieu de rappeler que la présence d'un fil de platine, plongeant au coeur de $Re_{100}Al$ n'apporte aucun effet positif mesurable ou visible.

II. 3. 2. 2. Migration de H^* et de Re_2O_7 $[Al(ReO_4)_3]$ à la surface du solide

NOWACK et coll. (41) (42) et SANCIER (43) expliquent ainsi l'effet catalytique de Pt ou Pd sur la réduction par l'hydrogène de catalyseurs NiO ou Fe_2O_3 déposés sur support. A l'appui d'une contribution de ce mécanisme signalons par exemple que dans un mélange de 20 % $Pt_{100}Al$ et 80 % $Re_{100}Al$ préréduits, l'hydrogène est capable de titrer à 25 °C une fraction importante de l'oxygène adsorbé par Re de $Re_{100}Al$, ce qui n'est pas le cas quand ce dernier solide est seul. Ce résultat peut difficilement être attribué à une migration des particules de Re métallique ou à une migration de l'oxygène adsorbé par Re jusqu'à Pt. Cependant, dans la plupart des expériences rapportées ci-dessus il est très difficile de faire la part de ce qui revient dans l'effet promoteur de Pt à la migration de H^* ("spill over") et à la migration de Re_2O_7 $Al(ReO_4)_3$ sur la surface du support.

II. 4. CONCLUSIONS GENERALES

1 . Le composé du rhénium déposé sur l'alumine est en forte interaction avec celle-ci. Il est cependant réduit à l'état métallique à 500°C (P_{H_2} = 760 torr), en présence de platine ou non.

2 . Le platine (Pd ou Re) exerce une influence promotrice très importante sur la réduction de Re_2O_7 ($HReO_4$) pur ou déposé sur Al_2O_3. Plusieurs phénomènes entrent sans doute en jeu pour expliquer ces effets : pouvoir activant des métaux vis-à-vis de l'hydrogène, forte aptitude des composés du rhénium à migrer sur la surface de l'alumine.

3 . Les études de réduction ne permettent pas de dire si les solides $Pt_xRe_{(100-x)}Al$ conduisent, après activation dans H_2 à 500 °C, à la formation d'alliage Pt-Re ou non.

CHAPITRE III

CARACTERISATION DE LA PHASE METALLIQUE

III. 1. PRODUITS ETUDIES

Il s'agit principalement de la série de solides à 2 % (Re+Pt) préparés par coimprégnation de l'alumine γ par H_2PtCl_6 et $HReO_4$, activés par H_2 à 500 °C, et conservés à l'air à température ambiante en flacons bouchés.

III. 2. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

On observe uniquement le diagramme de diffraction de l'alumine γ, mal cristallisée.

III. 3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La taille moyenne des particules métalliques, déterminée par la méthode des répliques extractives, demeure voisine de 25 Å lorsqu'on passe de Pt_{100} Al à $Pt_{50}Re_{50}$Al. Aux plus fortes teneurs en Re, il est difficile de se prononcer à cause des difficultés expérimentales décrites au chapitre I.

Mais la distribution de taille des particules métalliques est sensiblement modifiée, comme le montre la figure 12. On remarque notamment que le catalyseur Pt_{100}Al possède un nombre plus élevé de particules de taille inférieure à 10 Å que les deux catalyseurs $Pt_{80}Re_{20}$Al et $Pt_{50}Re_{50}$Al. En présence de Re, le nombre de particules de taille comprise entre 10 et 20 Å est par contre très nettement augmenté. Remarquons toutefois que la fraction de l'aire métallique correspondant à des particules de taille notablement inférieure à 10 Å dans Pt_{100}Al représente moins de 5 % de l'aire métallique totale.

III. 4. CHIMISORPTION

III. 4. 1. MODE OPERATOIRE

Environ 400 mg d'échantillon sont mis sous vide dans la balance SARTORIUS à température ambiante, puis en contact avec H_2 (p = 100 torr). La température est alors portée à 500 °C (11°C. mn^{-1}). Après 1 h de chauffage à cette température l'hydrogène est évacué de l'enceinte de la balance. A une désorption de 1 h fait suite un nouveau

traitement par H_2 (1/2 h). La désorption finale dure 16 h après quoi l'échantillon est ramené à la température ambiante.

La pression des différents gaz (H_2, O_2, CO) lors des réactions d'adsorption directe ou de titration est, sauf indication contraire, de 100 torr. Le temps de contact gaz-catalyseur et le temps de désorption sous vide destiné à éliminer le gaz réversiblement adsorbé sont de 1/2 h. Ces temps sont généralement suffisants pour atteindre l'équilibre gravimétrique.

Nous désignons par (HC), (OC), (COC) les quantités d'hydrogène, d'oxygène et d'oxyde de carbone chimisorbées irréversiblement, par (HT) et (OT) les quantités d'hydrogène et d'oxygène fixées irréversiblement après titration de l'oxygène adsorbée par H_2 (HT) et de l'hydrogène adsorbé par O_2 (OT). Lors de la chimisorption directe de H_2 et de la titration de l'oxygène adsorbé par H_2, il est intéressant de considérer les quantités totales d'hydrogène fixées par le catalyseur, désignées respectivement (HCtot) et (HTtot).

La figure 13 illustre la définition de ces différentes grandeurs.

III. 4. 2. RESULTATS

III. 4. 2. 1. (HCtot), (HC), (OT), (HTtot), (HT), (COC), (OC)

Les mesures effectuées sur le support seul conduisent à des valeurs négligeables, exception faite pour (COC) (750 μg/g).

Les variations de (HCtot) et de (HC) en fonction de la composition du solide sont indiquées sur la figure 14. La précision des mesures est médiocre, à cause de la faible masse moléculaire de H_2. L'existence d'un minimum dans la courbe de variations de (HC) au voisinage de 20 % Re serait à confirmer par une étude détaillée de l'adsorption de H_2 dans un large domaine de température et de pression. Par ailleurs, la différence des valeurs de (HCtot) et (HC) indique que l'hydrogène est adsorbé réversiblement par la phase métallique de tous les solides. Ceci est normal, car tant Re (21) que Pt (44) sont connus pour adsorber réversiblement de l'hydrogène dans nos conditions d'étude.

La courbe de variation de (OT) (figure 15) indique une valeur sensiblement constante jusqu'à 70 % Re, suivie d'une diminution nette aux plus fortes teneurs en Re.

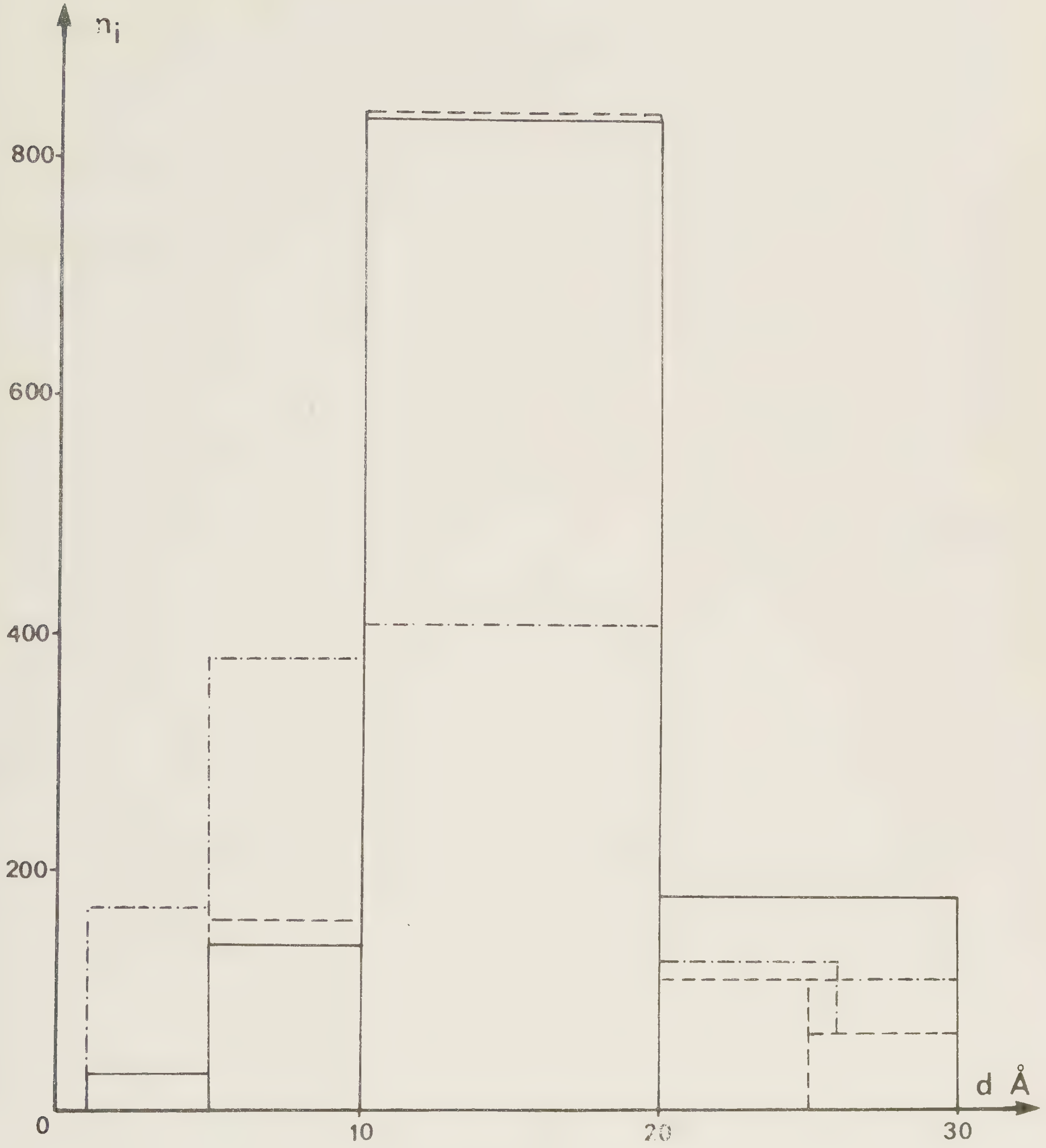


Figure - 12 -

Distribution de tailles des particules métalliques

—·—·— Pt_{100} Al

——— Pt_{80} Re_{20} Al

– – – Pt_{50} Re_{50} Al

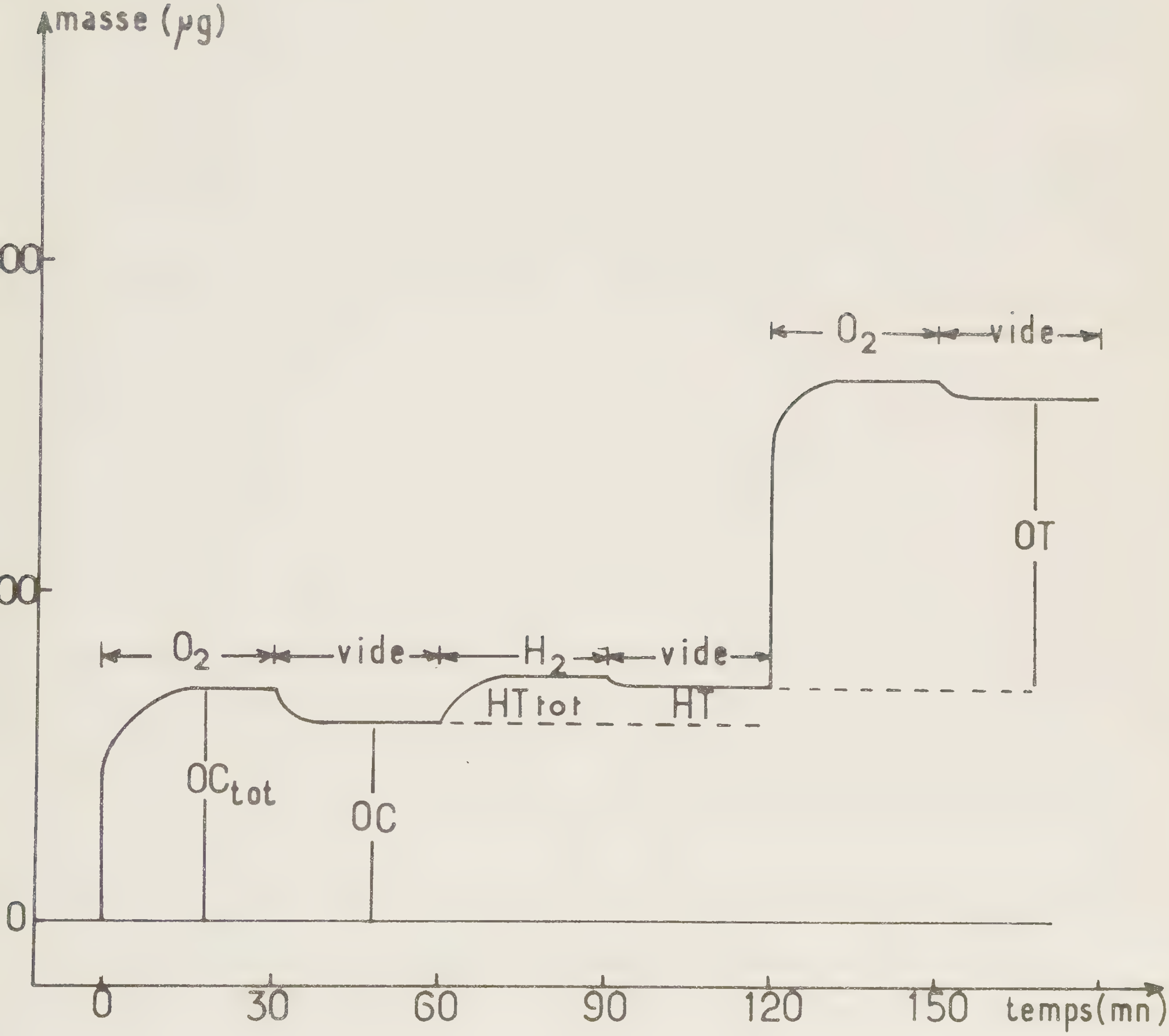

masse (µg)
00
00
0
O2
vide
H2
vide
O2
vide
HTtot
HT
OCtot
OC
OT
0
30
60
90
120
150
temps(mn)

Figure - 13 -

Jusqu'à 70 % Re, la variation de (HT) est également minime (figure 16). La différence entre (HTtot) et(HT) confirme que l'hydrogène est adsorbé réversiblement par la phase métallique.

Les valeurs de (HTtot) - (HT) et de (HCtot) - (HC) sont généralement voisines pour chaque catalyseur. La moyenne de (HTtot) - (HT) et (HCtot) - (HC) demeure très sensiblement constante jusqu'à 40 % Re et tend à diminuer par la suite. La valeur de (H T) n'a pas été mesurée pour $Pt_{10}Re_{90}Al$ et n'est pas mesurable pour $Re_{100}Al$. En effet, l'oxygène chimisorbé par Re de ce solide ne subit qu'une réduction très limitée par H_2 à température ambiante. Ceci est conforme aux travaux de MENON et coll. (11) sur Re_{100} Al et de KUBICKA (21) sur des poudres de rhénium. La faible réductibilité de l'oxygène adsorbé sur $Re_{100}Al$, à température ambiante, est montrée de manière plus quantitative dans le tableau VI, où sont reportées les valeurs de (OT) lors de cycles successifs H_2-O_2, effectués sur un catalyseur Re (0,5 %) Al_2O_3 α (S = 4 m^2 g^{-1}).

Tableau VI

Cycle n°	(OT), μg/g
1	115 (*)
2	14
3	11

(*) Mesure faisant suite à (HC)

La comparaison des valeurs de (OT) n°2 et 3 à celle de (OT) n° 1 indique que 10 % environ de l'oxygène adsorbé sont réduits par H_2 dans nos conditions expérimentales.

La température nécessaire pour réduire complètement l'oxygène chimisorbé par ce même catalyseur est voisine de 200° C. Une température plus élevée (environ 350 °C) est indispensable pour $Re_{100}Al$.

La figure 17 reproduit les variations de (COC). Il n'a pas été fait de correction de l'adsorption par le support, car la valeur mesurée sur l'alumine seule (750 μg/g) est plus élevée que les valeurs trouvées pour un certain nombre de catalyseurs métalliques. Il est donc certain

que la quantité de CO chimisorbée par l'alumine est beaucoup plus faible lorsque le métal se trouve sur le support. Une chimisorption importante de CO par Al_2O_3 est en général attribuée à la présence de dépôts carbonés dont le métal favorise évidemment l'élimination. Une correction approchée de l'effet de support pourrait être obtenue en mesurant la chimisorption de CO par un échantillon d'alumine ayant été traité par l'oxygène vers 400 °C avant de subir les traitements de réduction et désorption indiqués ci-dessus. Pour un autre lot d'alumine, (COC) a été trouvé égal à 80 μg/g dans ces conditions (45). Cette valeur, qui est de l'ordre de 10 % de la valeur moyenne de (COC) observée pour nos catalyseurs, est certainement beaucoup plus proche de la réalité que la valeur de 750 μg rapportée ci-dessus.

Par ailleurs, la reproductibilité des valeurs de (COC) est médiocre. GUERRA et SCHULMAN (46) mentionnent une difficulté de même type concernant les spectres infra-rouge de CO chimisorbé par des catalyseurs Re/SiO_2. Il est difficile de tracer une courbe avec précision à partir des points expérimentaux de la figure 16.

Enfin, la figure 18 rend compte des variations de (OC). La courbe obtenue diffère notablement des précédentes, en ce sens qu'on observe une augmentation importante de (OC) de 0 à 40 % Re.

III. 4. 2. 2. Compléments sur (HT) et (OT)

III. 4. 2. 2. 1. Influence de la température et de la pression

L'étude a été faite sur $Pt_{20}Re_{80}Al$. Des valeurs très voisines de (OT) et de (HT) ont été obtenues à -78 °C et à la température ambiante, dans les conditions habituelles de pression (100 torr) et de temps de contact (1/2 h).

Par ailleurs, si lors de cycles H_2-O_2 la pression d'hydrogène est maintenue à 100 torr, la valeur de (OT) ne dépend pas de la pression d'oxygène entre 10 et 100 torr, que l'on opère à -78 °C ou à 25 °C. Toutefois, une pression d'hydrogène de 10 torr est insuffisante pour réduire quantitativement l'oxygène chimisorbé en 1/2 h, même à température ambiante.

La constance de (OT) dans un large domaine de température et de pression est caractéristique d'une oxydation limitée à la surface de la phase métallique.

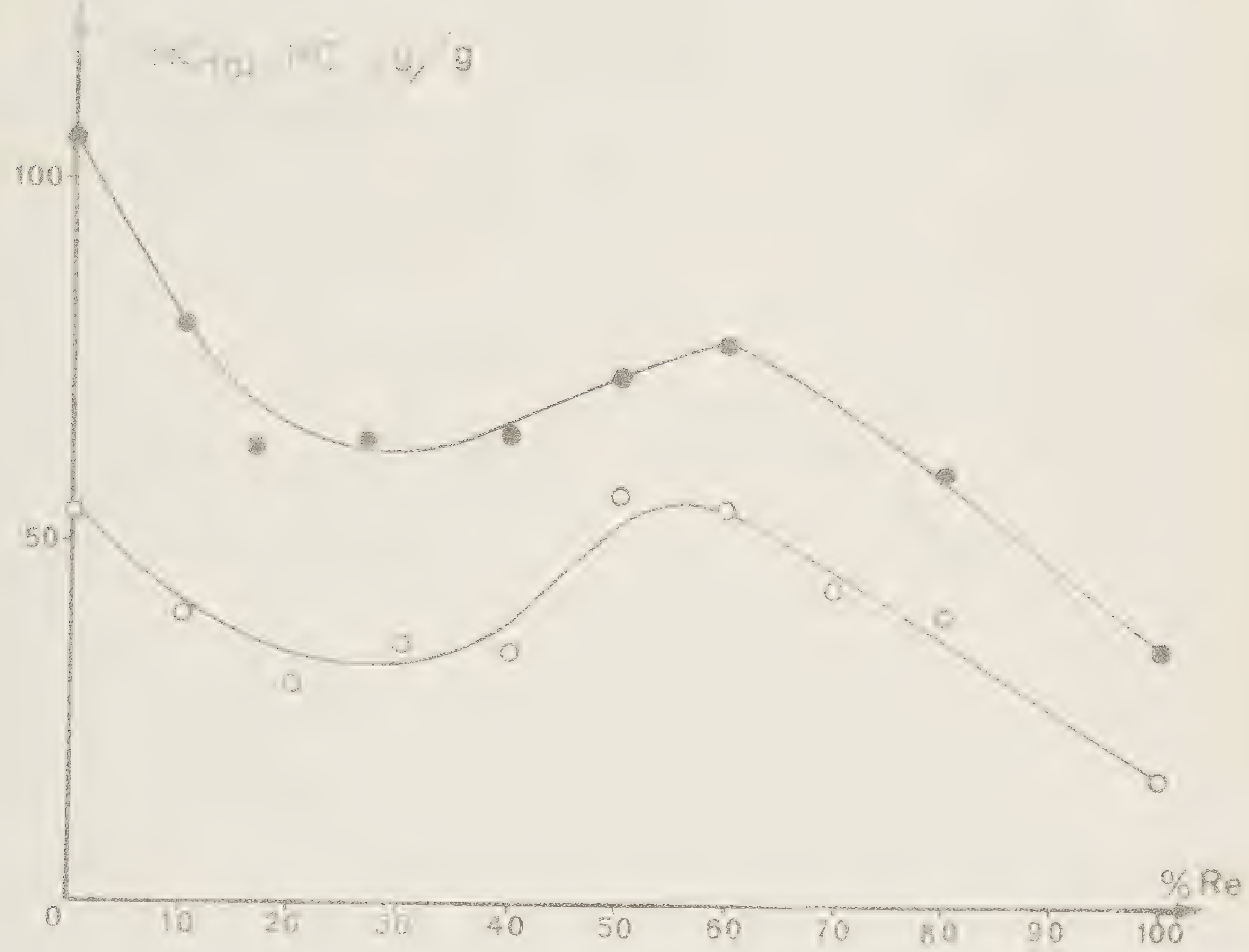


Figure - 14 -

Quantité d'hydrogène adsorbée en fonction de la composition des catalyseurs :

● Adsorption totale (p = 100 torr)

O adsorption irréversible

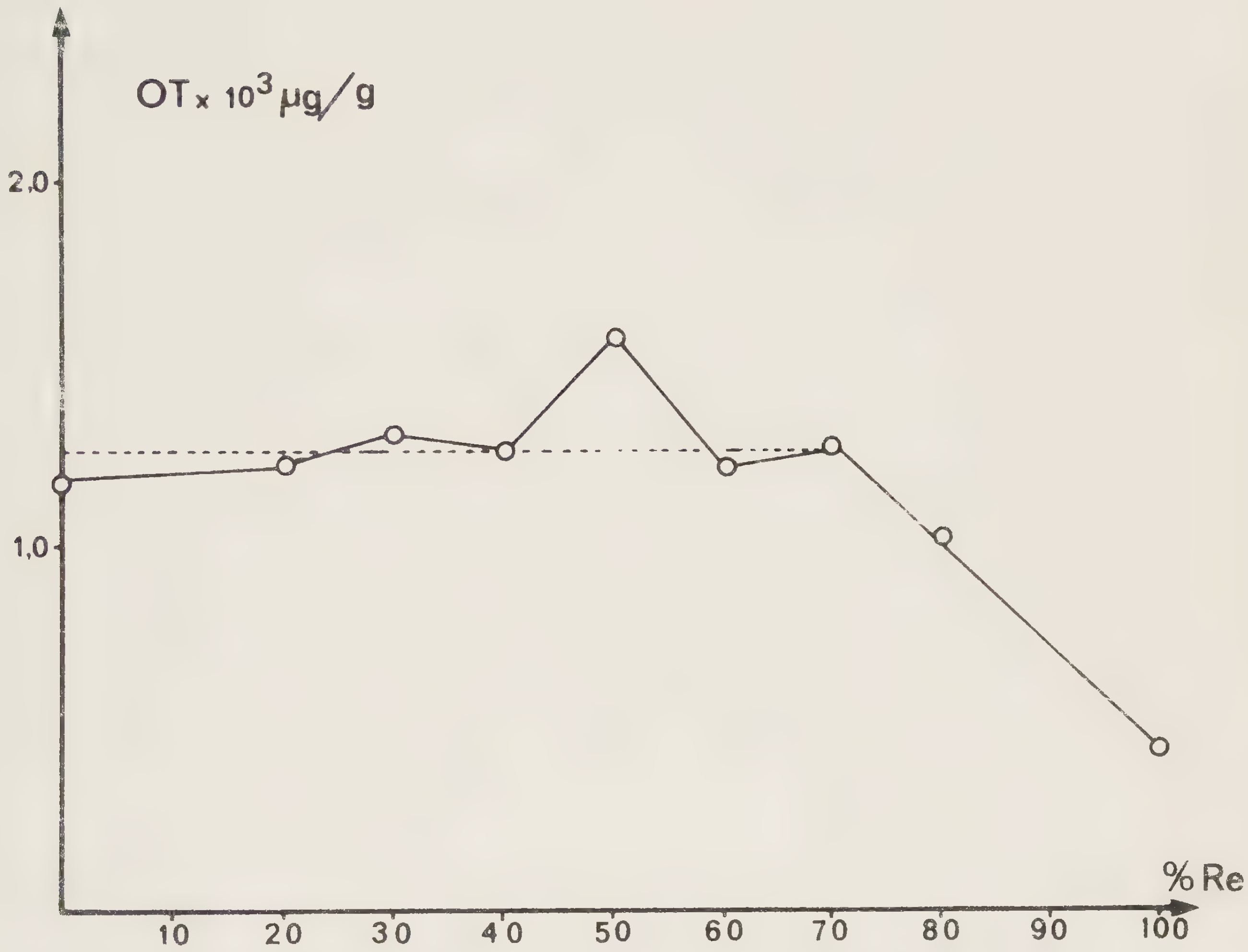


Figure - 15 -

Quantité d'oxygène consommée par titration, en fonction de la composition des catalyseurs:

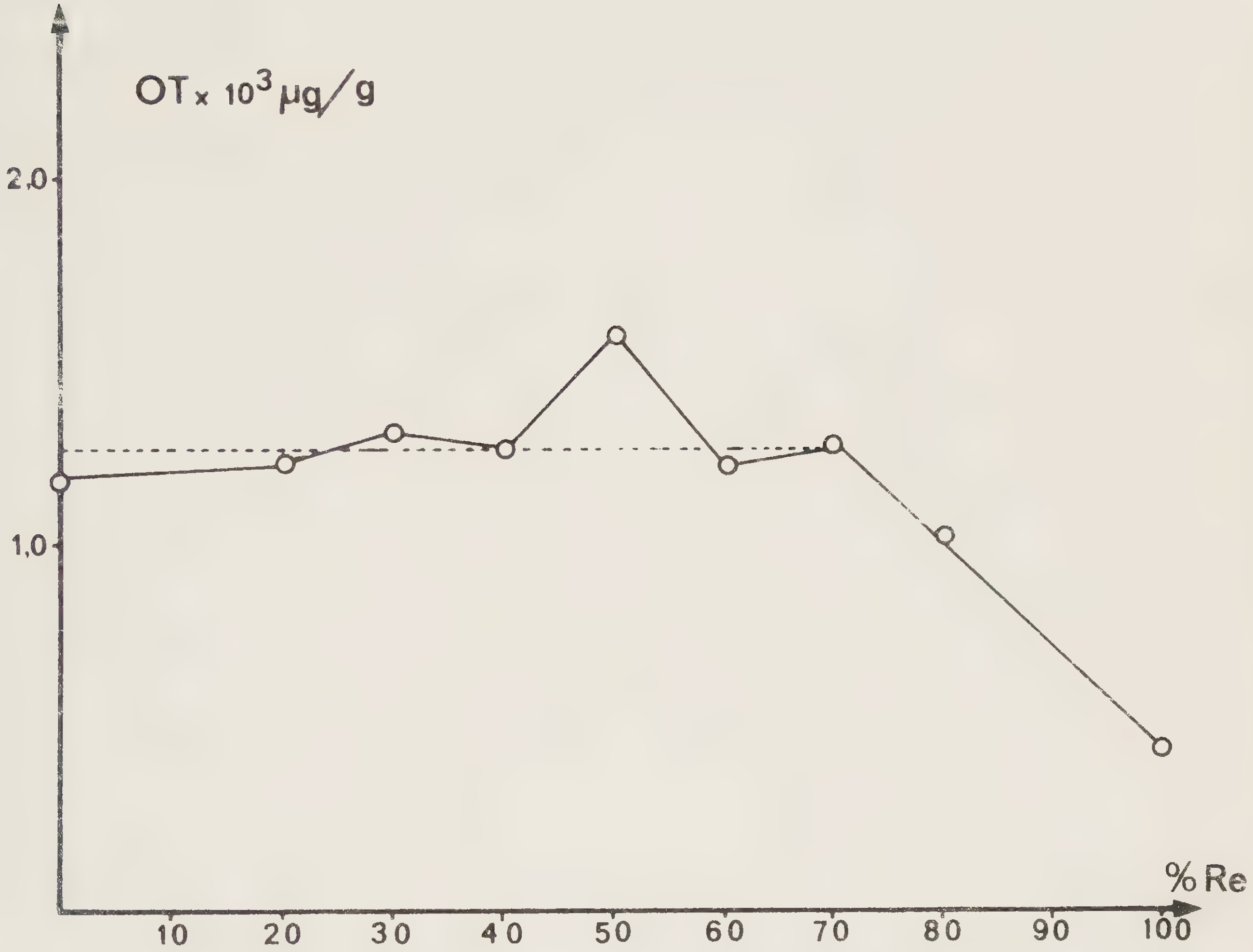


Figure - 15 -

Quantité d'oxygène consommée par titration, en fonction de la composition des catalyseurs:

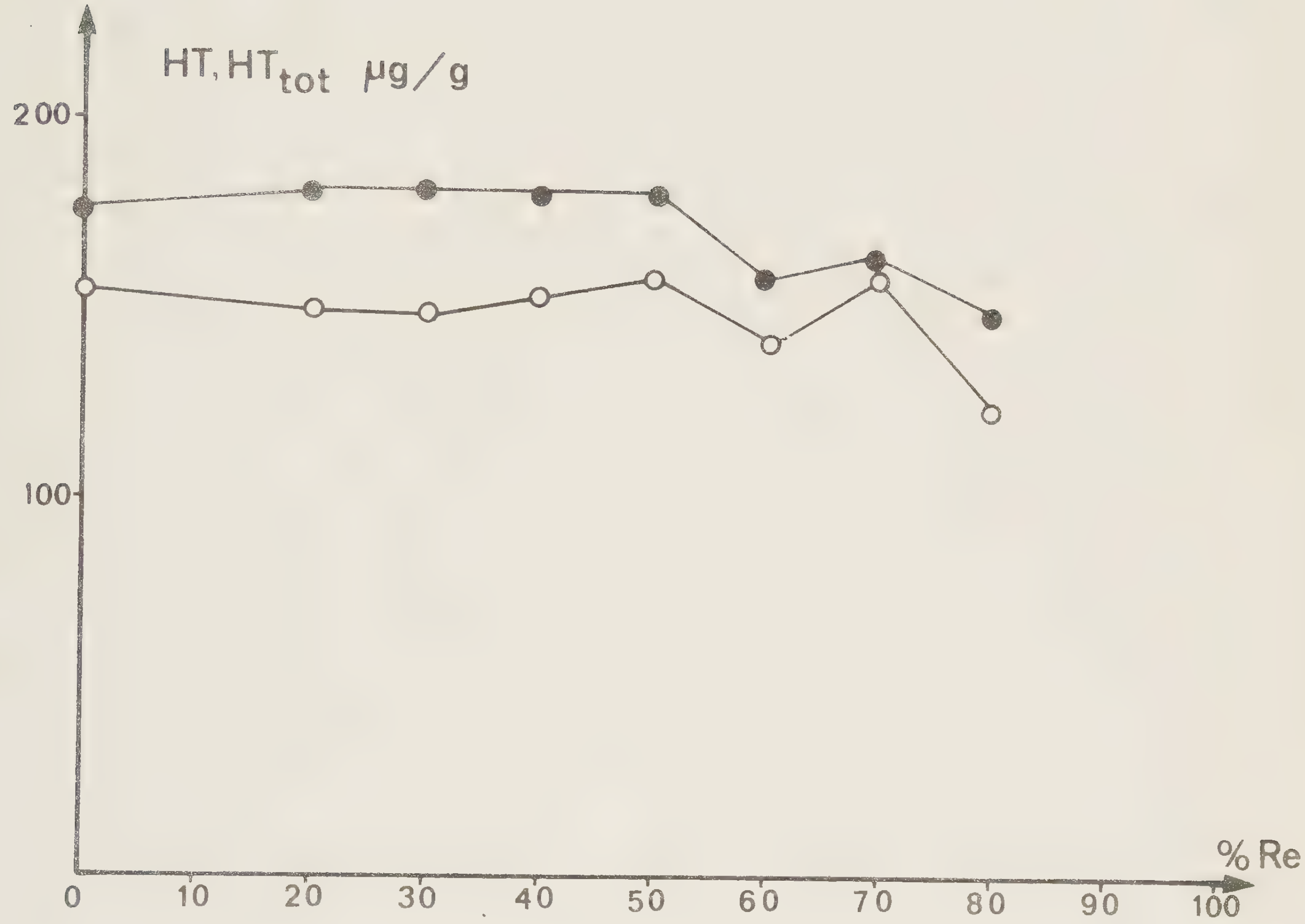


Figure - 16 -

Quantité d'hydrogène nécessaire à la titration de l'oxygène chimisorbé, en fonction de la composition des catalyseurs :

PH_2 = 100 torr

Hydrogène fixé irréversiblement

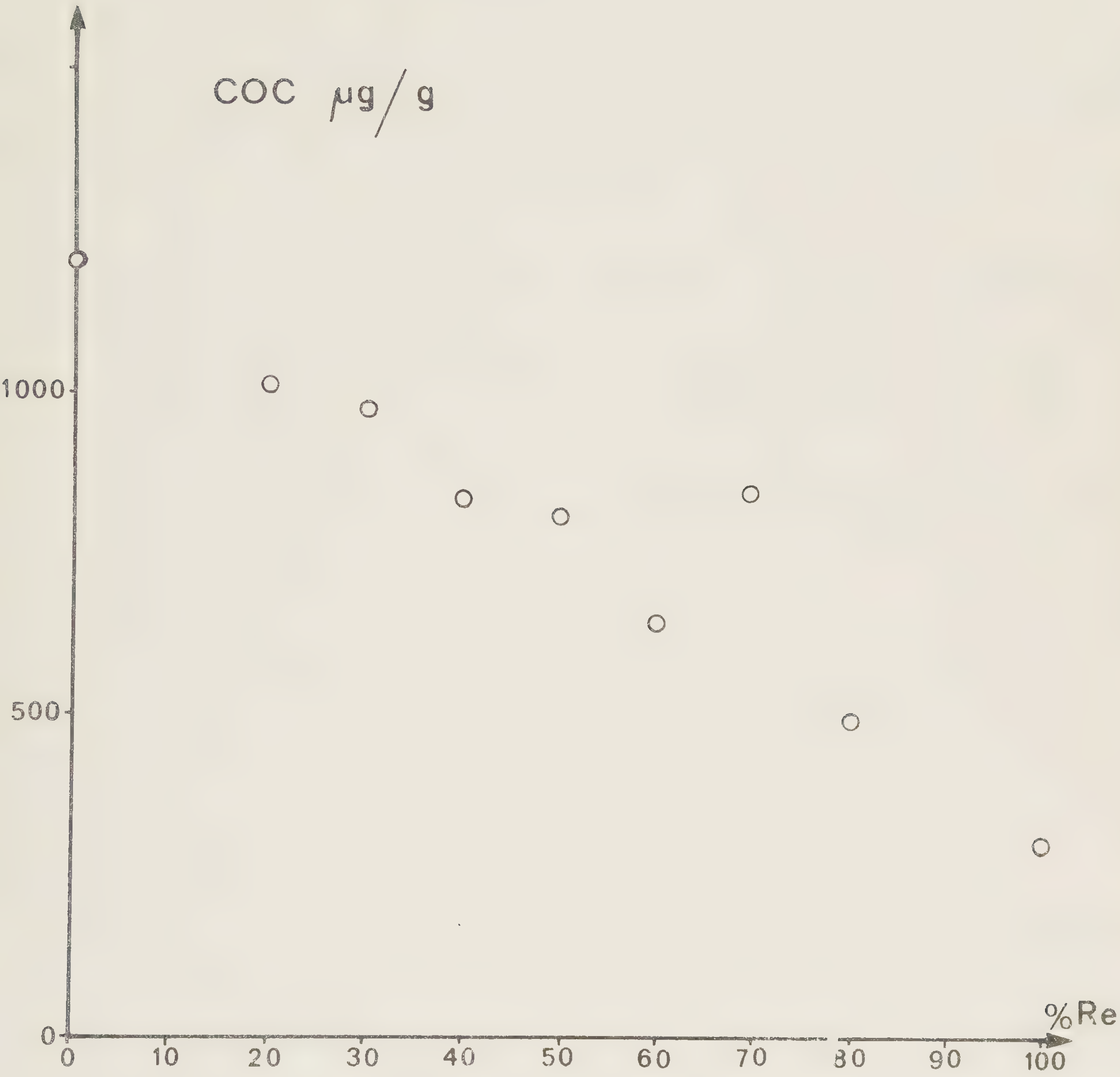


Figure - 17 -

Quantité de CO chimisorbée irréversiblement en fonction de la composition des catalyseurs.

III. 4. 2. 2. 2. Cycles (HC) -(OT) - (HT) et (OC) - (HT) - (OT).

Les cycles de titration H_2-0_2 peuvent être entrepris soit à la suite de la mesure de (HC) soit à la suite de la mesure de (OC). Le tableau VII permet de comparer les valeurs successives de (OT) et (HT) mesurées dans l'un et l'autre cas, pour $Pt_{70}Re_{30}Al$ et $Pt_{30}Re_{70}Al$.

Tableau VII

catalyseur (x)	(HC)	$(HC)_{I, 1}$	$(HT)_{I, 1}$	$(OT)_{I; 2}$	$(HT)_{I, 2}$
$Pt_{70}Re_{30}Al$	-	1. 330	150	1. 280	150
$Pt_{20}Re_{80}Al$	-	1. 150	120	1. 050	130
	(OC)	$(HT)_{II, 1}$	$(OT)_{II, 1}$	$(HT)_{II, 2}$	$(OT)_{II, 1}$
$Pt_{70}Re_{30}Al$	1. 230	150	1. 340	-	-
$Pt_{20}Re_{80}Al$	1. 020	130	1. 080	120	1. 050

(x) Toutes les valeurs sont exprimées en $\mu g. g^{-1}$

Le bon accord des valeurs de (HT) et de (OT) quel que soit le gaz mis en contact le premier avec le catalyseur indique que l'état d'oxydation de la phase métallique est le même après (OC) qu'après (OT). Le même, en ce qui concerne l'hydrogène chimisorbé, l'état de la surface est identique après (HC) et après (HT).

III. 4. 2. 3. Mélange de $Pt_{100}Al$ et $Re_{100}Al$

Ces deux catalyseurs ont été mélangés dans un mortier d'agate, à la main, pendant 5 mn, dans la proportion de 80 % de $Re_{100}Al$ et de 20 % de $Pt_{100}Al$. Les mesures de chimisorption ont été effectuées

exactement de la même manière que pour les solides préparés par coimprégnation. Les résultats sont consignés dans les tableau VIII et IX.

Tableau VIII.

	(OC), $\mu g.\,g^{-1}$	(OT) [xx], $\mu g.\,g^{-1}$
Mélange mécanique	520	720
Valeurs calculées [x]	1.280	1.050
$Pt_{20}Re_{80}Al$	560	600

[x] à partir des résultats obtenus pour $Pt_{100}Al$ et $Re_{100}Al$ étudiés séparément.

[xx] après chimisorption directe de H_2 à température ambiante.

Tableau IX

Mélange mécanique Cycle O_2-H_2 n°	(OT) $\mu g.\,g^{-1}$
1	720 [x]
2	470
3	450

[x] après chimisorption directe de H_2 à température ambiante.

D'après le tableau VIII les valeurs de (OC) et (OT) pour le mélange mécanique sont proches de celles calculées à partir des expériences faites séparément sur $Pt_{100}Al$ et $Re_{100}Al$, et très différentes des valeurs trouvées pour le catalyseur de même composition préparé par coimprégnation.

D'après le tableau IX une fraction importante (environ 50 %) de l'oxygène chimisorbé sur le Re du mélange de $Pt_{100}Al$ et de $Re_{100}Al$ est réductible par H_2 à température ambiante dans nos conditions expérimentales. En effet, la valeur de (OT) dans le cas où seul l'oxygène

chimisorbé par Pt serait réduit par H_2, serait seulement de l'ordre de 240 $\mu g. g^{-1}$ au lieu de 470$\mu g. g^{-1}$. Il y a tout lieu de penser qu'une amélioration du contact entre les deux catalyseurs, par exemple en augmentant le temps de mélange, conduirait à une réductibilité encore accrue de l'oxygène chimisorbé par Re. Inversement, en l'absence d'un contact suffisant entre les particules de chacun des deux solides considérés, seul l'oxygène chimisorbé par Pt doit être réductible. Il doit être alors possible de déterminer (OT) relatif à (Pt + Re) (première mesure de (OT), faisant suite à (HC) et (OT) relatif à Pt seul (valeurs suivantes de (OT) . Ceci a déjà été mentionné dans une brève communication de FREEL (47).

MENON et coll. (11) utilisent effectivement une méthode de ce type pour déterminer la dispersion de Pt et celle de Re dans des catalyseurs bimétalliques Pt-Re/Al_2O_3. Leurs échantillons sont traités par H_2 à 450 °C, puis refroidis dans H_2 à température ambiante. Après balayage par He, la première valeur de (OT) (relative à Pt+Re) est mesurée par la méthode des pulses (chromatographie). Après un nouveau balayage du catalyseur par H_2 (p = 1 atm.) à température ambiante, la seconde valeur de (OT) (relative à Pt seul) est mesurée de la même manière.

III. 4. 3. ANALYSE DES RESULTATS

III. 4. 3. 1. Etat du métal

La totalité de l'oxygène chimisorbé par la phase métallique des catalyseurs Pt-Re/Al_2O_3 dont la proportion de platine est au moins égale à 20 %, est réductible par H_2 en 1/2 h à température ambiante. Ceci indique une interaction très marquée entre Pt et Re dans les catalyseurs bimétalliques. Un tel résultat peut s'interpréter tout aussi bien par la présence d'alliage Pt-Re que par celle de particules séparées de Pt et Re, à une très faible distance moyenne les unes des autres.

Les observations faites par MENON et coll., (réductibilité seulement partielle de l'oxygène chimisorbé, après un premier cycle (HC) - (OT), semblent typiques de catalyseurs dans lesquels la distance moyenne entre particules de Pt et particules de Re est suffisante pour que Pt ne catalyse pratiquement pas la réduction par H_2 de l'oxygène chimisorbé par Re. La méthode de préparation des solides étudiés par ces auteurs comporte avant la réduction par H_2 une calcination à l'air à 450 °C, qui pourrait entraîner une ségrégation importante de Pt et de Re.

En outre, ces auteurs opèrent sur des extrudés de diamètre 1,5 mm, ce qui pourrait favoriser la ségrégation des deux métaux dès l'étape d'imprégnation-séchage de l'alumine.

III. 4. 3. 2. Stoechiométrie des réactions d'adsorption et de titration

III. 4. 3. 2. 1. Catalyseur $Pt_{100}Al$

D'après les stoechiométries généralement admises (44) , tout au moins lorsque le platine est déposé sur l'alumine et n'est pas trop finement divisé, on a les réactions superficielles :

$$Pt + 1/2\ H_2 \xrightarrow{p \leqslant 10^{-1}\ torr} PtH$$

$$Pt + H_2 \xrightarrow{p \geqslant 10\ torr} PtH_2$$

$$Pt + 1/2\ O_2 \longrightarrow PtO$$

$$Pt + CO \longrightarrow PtCO$$

$$PtO + 2H_2 \xrightarrow{p \geqslant 10\ torr} PtH_2 + H_2O_{sup.}$$

$$PtO + 3/2H_2 \xrightarrow{p \leqslant 10^{-1}\ torr} PtH + H_2O_{sup.}$$

$$PtH + 3/4O_2 \longrightarrow PtO + 1/2\ H_2O_{sup.}$$

Elles conduisent aux valeurs théoriques des rapports de (HCtot), (HC), (OC), (COC), (HTtot), (HT), à (OT) indiquées dans le tableau X, en même temps que les valeurs expérimentales des mêmes rapports .

Tableau X

	$\frac{(HCtot)}{(OT)}$	$\frac{(HC)}{(OT)}$	$\frac{(OC)}{(OT)}$	$\frac{(COC)}{(OT)}$	$\frac{(HTtot)}{(OT)}$	$\frac{(HT)}{(OT)}$
Théorie	0, 083	0, 0416	0, 666	1, 16	0, 250	0, 125
Trouvé	0, 085	0, 045	0,603	1,02	0, 16	0, 126

L'accord entre les valeurs expérimentale et théorique est satisfaisant sauf pour $\frac{(HTtot)}{(OT)}$ (raison inconnue) et dans une certaine mesure pour $\frac{(COC)}{(OT)}$. La chimisorption d'une petite fraction de CO sous forme pontée pourrait expliquer ce résultat.

III. 4. 3. 2. 2. Catalyseur $Re_{100}Al$..

Les données bibliographiques concernant la chimisorption de H_2, O_2, CO par Re pur ou déposé sur support à température ambiante peuvent être résumées ainsi, dans l'optique de notre travail.

Le taux de recouvrement de Re par H_2 a été généralement trouvé assez élevé (48) (49). Par exemple, POULTER et PRYDE indiquent une chimisorption de $11,0 \times 10^{14}$ atomes H. cm^{-2} de fil de Re polycristallin sous une pression voisine de 0,01 torr. Les spectres de thermodésorption donnés par ces auteurs présentent un maximum vers 220 °C. L'adsorption d'hydrogène par des poudres de Re a été étudiée en détail par H. KUBICKA (21); il s'agit d'une chimisorption forte mais en majeure partie activée et le taux de recouvrement unité (1H par Re superficiel) ne serait vraiment atteint qu'à température assez élevée (250 à 400 °C .

En ce qui concerne Re déposé sur SiO_2, YATES et SINFELT admettent que la saturation de la surface par H_2 (1H par Re_s.) est atteinte à température ambiante dès que la pression est voisine de 100 torr. Leur conclusion est basée sur la comparaison des résultats obtenus avec H_2 et CO, ainsi que sur le très bon accord entre les tailles moyennes des particules de Re déduites d'une part des mesures de chimisorption, d'autre part de l'élargissement des raies des rayons X. Dans le cas d'un catalyseur Re (1%) Al_2O_3, H. KUBICKA, en admettant qu'un atome H adsorbé (P_{H_2} = 100 torr ; T = 20 °C) occupe 20,7 $Å^2$ à la surface de Re, trouve une taille moyenne des cristallites de Re de 145 Å d'après les mesures de chimisorption au lieu de 190 Å par élargissement des raies de rayons X. Lorsque Re est déposé sur SiO_2, l'accord entre mesures de chimisorption et l'élargissement des raies de rayons X est meilleur.

La chimisorption de O_2 par Re a également lieu avec un taux de recouvrement assez élevé (50)(51) qui ne paraît dépendre que très peu de la température dans un large domaine. Ainsi GASSER (50) et MASSER indiquent la chimisorption de $8,6 \times 10^{14}$ atomes. cm^{-2} d'un filament de Re sous pression d'O_2 d'environ 10^{-7} torr, tant à 1.000 °K qu'à 300 °K. Le fait que la réaction de O_2 sur Re à basse température est seulement superficielle, est confirmé par ZEHNER et FARNSWORTH (52) selon lesquels la diffusion massique de l'oxygène dans Re commence vers 615 °C. En outre, l'oxygène adsorbé sur Re polycristallin à basse température

se désorbe sous forme d'oxygène et de ReO_3 (53) seulement vers 1.450 °C sous pression d'oxygène de 10^{-6} torr.

La chimisorption de CO par Re a été étudiée par plusieurs auteurs. GASSER, coll. (54) indiquent un taux de recouvrement CO/Re_s. de 0,75 pour un filament de Re sous une pression voisine de 10^{-6}torr. La liaison entre CO et Re est reconnue comme étant très forte (55), la fraction de CO la plus fortement chimisorbée ne débordant que vers 1000°C. En ce qui concerne le rhénium déposé sur SiO_2, GUERRA et SCHULMAN (46) rapportent que les spectres IR obtenus avec CO, irréproductibles, présentent trois bandes à 1.950, 2.050 - 2.030 et 2.010 - 1.990 cm^{-1} dont l'attribuation demeure selon les auteurs très incertaine. YATES et SINFELT étudiant également des catalyseurs Re/SiO_2, concluent à la chimisorption d'une molécule de CO par Re superficiel, à température ambiante sous pression de 100 torr.

Nos résultats sont insuffisants pour conclure de manière définitive aux stoechiométries des réactions d'adsorption et de titration sur le rhénium déposé sur alumine.

Tableau XI

Catalyseur	(OC)/(OT)		(HC)/(OT)		(COC)/(OT)	
	Th.	Exp.	Th	Exp.	Th.	Exp.
Re (0,5 %)/Al_2O_3 (S m^2 $g.^{-1}$)	0,66	1,13	-	n.m.	1,16	1,13
Re (2 %)/Al_2O_3	0,66	1,1	-	n.m.	-	-
Re (2 %)/Al_2O_3 (Re_{100}Al)	0,66	1,4	0,04	0,04	1,16	1,3

n.m. : non mesurable

Résumés dans le tableau XI, ils tendent cependant à indiquer que les stoechiométries correspndant à (HC), (OT), (COC), diffèrent peu de celles décrites ci-dessus pour Pt. Un écart important est par contre

systématiquement observé pour la chimisorption directe de 0_2. Deux hypothèses pourraient rendre compte de ce résultat :

1 . L'état d'oxydation du rhénium superficiel est différent après (OC) et après (HC) + (OT). On ne voit pas pourquoi il en serait ainsi puisque les conditions de contact avec 0_2 sont les mêmes pour (OC) et (OT) et que l'oxydation massique de Re ne semble commencer qu'à température élevée (17). Mais surtout il a été montré que dans les catalyseurs $Pt_xRe_{100-x}Al$ l'état d'oxydation de la phase métallique est identique après (OC) et après (HT) + (OT). Il y a tout lieu de penser que ceci est aussi valable pour $Re_{100}Al$.

2 . Lors de la mesure de (OC), une quantité appréciable d'oxygène est consommée autrement que pour la chimisorption par le métal. Cette hypothèse est précisée plus loin à propos des catalyseurs bimétalliques.

III. 4. 3. 2. 3. $Pt_xRe_{(100-x)}Al$

Les seules indications bibliographiques sont celles de MENON et coll. (11) qui adoptent la même stoechiométrie correspondant à (OT) pour le rhénium et pour le platine contenus dans les catalyseurs bimétalliques. Nos résultats vont dans le même sens, tout au moins jusqu'à 70 - 80 % Re, notamment le très bon accord entre les valeurs théorique (0,125) et expérimentales (figure 19) des rapports $\frac{(HT)}{(OT)}$. Mais nous retrouvons pour les catalyseurs bimétalliques la particularité mentionnée pour $Re_{100}Al$, à savoir qu'une partie de l'oxygène correspondant à (OC) concerne le support. Cette quantité $(OC)_{sup.}$ est calculable par la relation :

$$(OC)_{sup.} = (OC)_{mesuré} - \frac{16}{24} \times (OT)$$

où (OC) mesuré et (OT) sont les valeurs reportées sur les figures 17 et 14. La variation de $(OC)_{sup.}$ en fonction de la proportion de Re dans le catalyseur bimétallique est indiquée sur la figure 20. $(OC)_{sup.}$ augmente jusqu'à 30 à 40 % Re puis varie peu, en moyenne. La signification physique de $(OC)_{sup.}$ peut être recherchée dans deux directions : :

1 . Dans le cas des catalyseurs $Pt_{100}Al$ une valeur de $\frac{(OC)}{(OT)}$ supérieure à la valeur théorique est souvent observée et attribuée à la combustion de résidus carbonés présents à la surface du solide.

L'échantillon $Pt_{100}Al$ ne répond pas à cette caractéristique mais il n'est pas exclu que les catalyseurs contenant du rhénium soient plus facilement contaminés que $Pt_{100}Al$, soit dans l'atmosphère du laboratoire soit dans l'enceinte de la balance. A cet égard, rappelons que lors d'essais préliminaires effectués sans le dispositif d'anticontamination décrit chapitre I, nous avons trouvé, toutes conditions égales par ailleurs, des dérives de la ligne de base de la balance plus importantes avec les solides contenant du rhénium qu'avec $Pt_{100}Al$.

2 . Il n'est pas exclu que le support des catalyseurs contenant du Re chimisorbe l'oxygène. Il n'existe pour le moment aucune indication bibliographique à ce sujet.

Ceci devrait être précisé au moyen d'autres techniques, comme la R. P. E., lors de l'étude des propriétés oxydantes et réductrices, ou comme la spectrométrie infrarouge dans l'étude de la formation éventuelle d'ions carbonates ou carboxylates lors de la chimisorption d'oxygène.

III. 4. 3. 3. Dispersion du métal.

III. 4. 3. 3. 1. $Pt_s + Re_s$

La dispersion D de la phase métallique, pourcentage d'atomes de Pt et de Re en surface (Pt_s + Re_s) par rapport à la quantité totale de métal (Pt + Re), est obtenue avec le plus de précision à partir de la valeur de (OT). On peut penser que la précision sur D est satisfaisante pour Pt_{100} Al et les catalyseurs bimétalliques dont la proportion de Re est inférieure à 70 - 80 %, et qu'elle est plus faible pour $Re_{100}Al$. L'allure de la variation de D en fonction de la composition du solide est évidennent donnée par (OT) (figure 15).

Les valeurs numériques de D sont calculables par la formule:

$$D = \frac{(OT)_{\mu g\ g^{-1}} \times 100}{\frac{24}{100}\left(\frac{\%\ Pt}{195} + \frac{\%\ Re}{186}\right) \times 10^{6}}$$

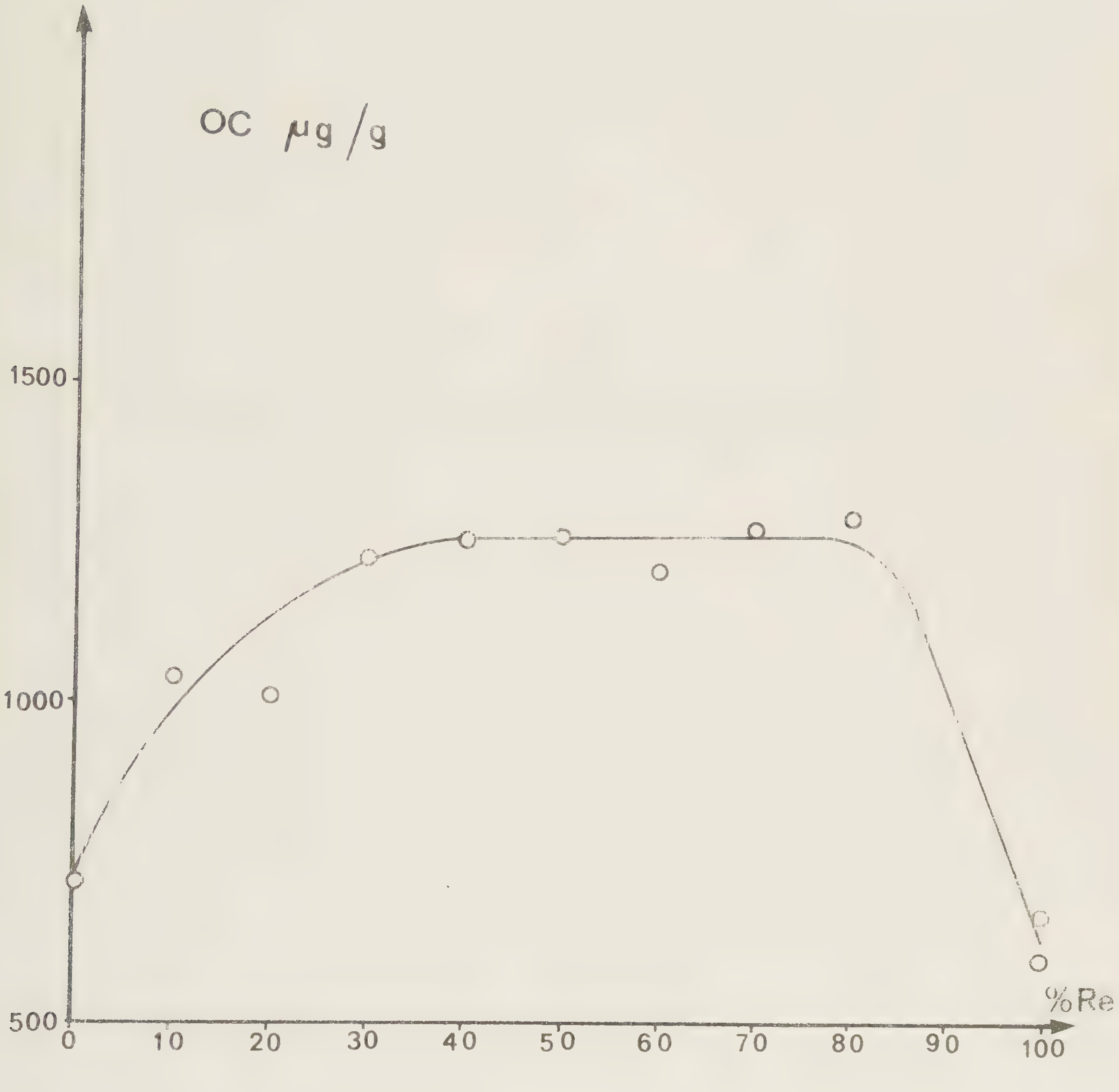


Figure - 18 -

Quantité d'oxygène chimisorbée irréversiblement
en fonction de la composition des catalyseurs.

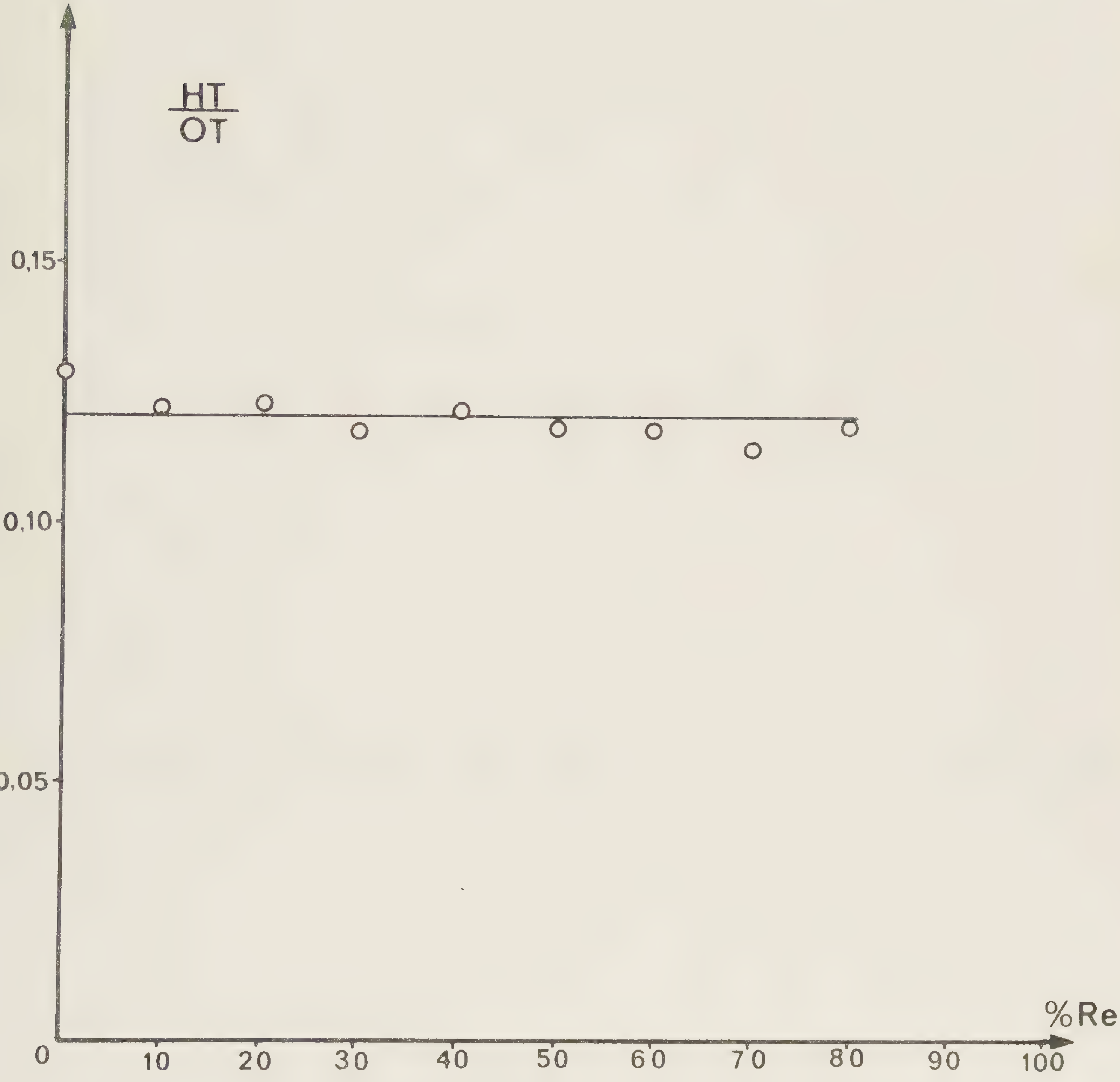


Figure - 19 -

Variation du rapport (HT)/(OT) en fonction de la composition des catalyseurs (valeur théorique : 0, 125).

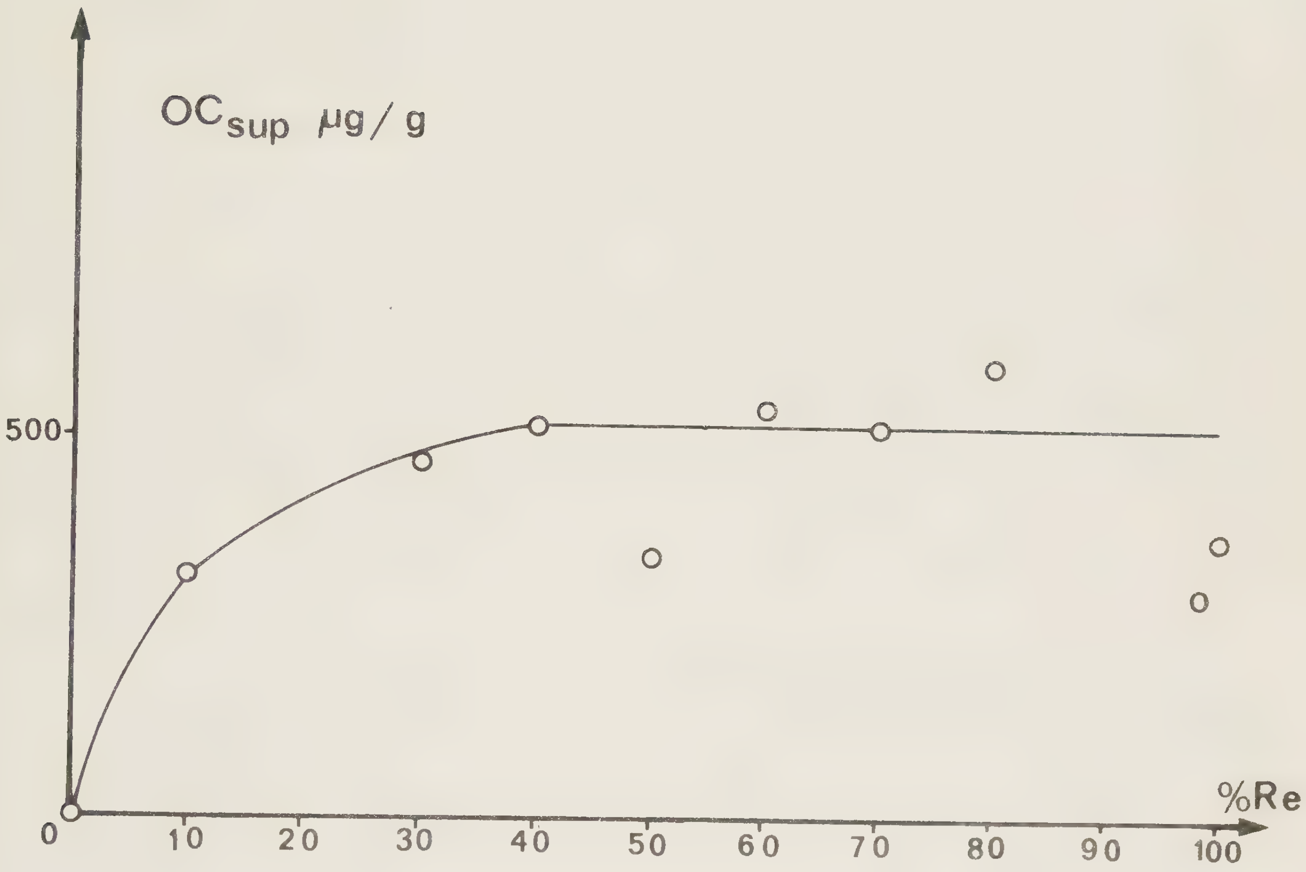


Figure - 20 -

Quantité d'oxygène fixée par le support lors de la chimisorption directe de 0_2, en fonction de la composition des catalyseurs.

où % Pt et % Re sont les pourcentages en poids par rapport au solide, c'est à dire qu'ici % Pt + % Re = 2

Tableau XII

catalyseur $\frac{Pt}{Pt + Re}$ x 100	100	90	80	70	60	50	40	30	20	0
D	49	49	49	52	51	63	49	50	41	25

Les résultats obtenus (Tableau XII) indiquent un taux de dispersion de la phase métallique voisin de 50 % jusqu'à 70 % environ de Re. La taille moyenne des cristallites calculée à partir de D = 49 % en supposant que l'on a affaire à des sphères et que le nombre d'atomes exposés par unité d'aire de la phase métallique est $1,1 \times 10^{19}$ par m^2 (56), est de 20 Å. Cette valeur est très voisine de celle mesurée par microscopie électronique (25 Å).

III. 4. 3. 3. 2. Pt_s et Re_s

Du fait que l'oxygène chimisorbé par Re est réductible par H_2 à température ambiante dans tous nos catalyseurs bimétalliques, les méthodes de titration exposées ci-dessus ne permettent en principe pas de calculer la dispersion de Pt (pourcentage de Pt en surface par rapport à Pt total) et celle de Re. Cependant les résultats de microscopie électronique laisse supposer que la dispersion de Pt varie peu entre 0 et 50 % Re. Par ailleurs, l'activité catalytique dans l'hydrogènation du benzène (chapitre IV) des catalyseurs bimétalliques $Pt_{20}Re_{80}Al$ est très voisine de celle de mélanges de $Pt_{100}Al$ de même composition. Il est donc probable qu'à forte teneur en Re, la dispersion de Pt n'est pas non plus très sensiblement modifiée. En faveur d'une dispersion de Pt relativement indépendante de la proportion de Re, notons encore les résultats de MENON et coll. (11). Pour une série de 6 catalyseurs à 0, 3 % Pt et de teneur en Re comprise entre 0 et 1 %, ces auteurs trouvent des valeurs de (OT) comprises entre 0, 18 et 0, 23 cm^3 STP. g^{-1}.

En supposant la dispersion de Pt constante dans nos catalyseurs, on obtient facilement la dispersion de Re en écrivant que :

$$(OT)_{Re} = (OT)_{m} - (OT)_{Pt} \times \frac{\%Pt}{100}$$

où $(OT)_{Re}$ indique la contribution de Re à la valeur de (OT) rapportée figure 15. $(OT)_{Pt}$ représente le résultat obtenu sur $Pt_{100}Al$ et % Pt le pourcentage de Pt dans la phase métallique. On a alors :

$$D_{Re} = \frac{(OT)_{Re}\ \mu g.\ g^{-1} \times 100}{\frac{24}{100} \times \frac{\%\,Re}{186} \times 10^{+6}}$$

où % Re désigne le pourcentage en poids de Re dans le catalyseur. La variation de D_{Re}, calculée de cette manière, en fonction de la composition du solide est montrée sur la figure 21. La dispersion du rhénium augmente lorsque la proportion de Pt passe de 0 à 30 %, et demeure ensuite constante et voisine de celle de Pt. Ce résultat est à relier aux études de réduction (chapitre II) puisque la température du pic d'A. T. D. dans H_2 de l'alumine coimprégnée par H_2PtCl_6 et $HReO_4$ diminue de 330 à 180 °C lorsque la proportion de platine croît de 0 à 30 %, puis demeure sensiblement constante à plus forte teneur en platine. L'effet catalytique de Pt sur la réduction à l'état métallique de Re peut expliquer l'accroissement de l'état de dispersion de Re, comme le supposent MENON et coll. (11).

Des observations tout à fait semblables ont été récemment décrites à propos d'autres catalyseurs bimétalliques déposés sur support. Ainsi BARTHOLOMEW et BOUDART (57) rapportent que la présence de platine entraîne une augmentation très nette de la dispersion de Fe dans les catalyseurs Pt-Fe déposés sur charbon.

Il en est de même pour les catalyseurs bimétalliques Os-Cu/SiO_2 et Ru-Cu/SiO_2 dans lesquels la dispersion du cuivre est accrue par suite de la présence de Ru (ou Os) (58).

Notons enfin que nos valeurs des taux de dispersion aussi bien de Pt que de Re sont nettement inférieures à celles rapportées par MENON et coll. (11) (50 % au lieu de 70 % en ce qui concerne Pt). L'état de division de la phase métallique des catalyseurs étudiés par

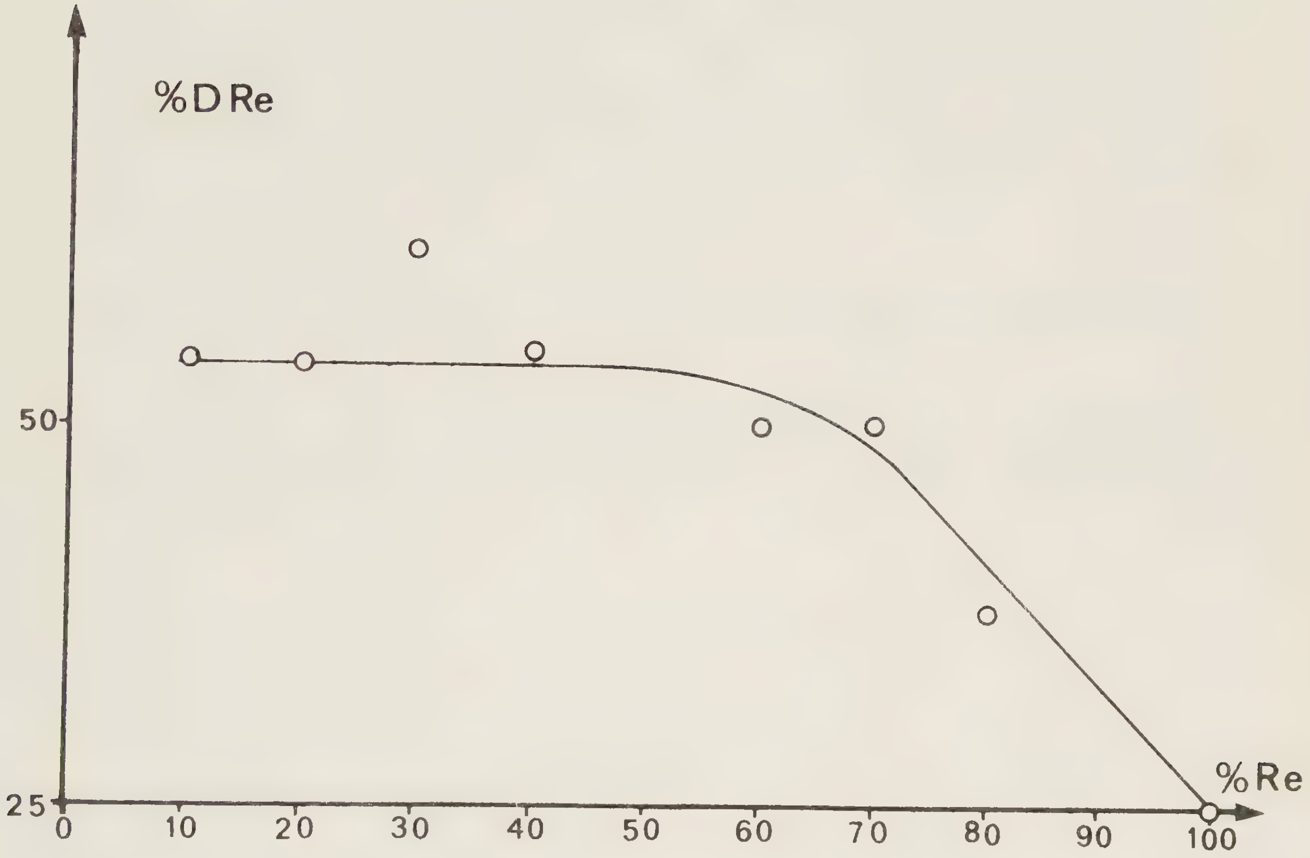


Figure - 21 -

Dispersion de Re, calculée en supposant constante la dispersion de Pt, en fonction de la composition des catalyseurs

FREEL semble aussi particulièrement élevé. Il est donc certain que les conditions de préparation et d'activation influent beaucoup sur l'état de la phase métallique obtenue.

III. 5. CONCLUSIONS

1 . Dans nos solides $Pt_xRe_{100-x}Al$ Re et Pt sont en interaction suffisamment forte pour que tout l'oxygène chimisorbé par Re, normalement irréductible à température ambiante, le soit dans le cas des catalyseurs bimétalliques. Ceci peut aussi bien être la cas pour des mélanges de particules de Re et de Pt déposées sur alumine, avec une très faible distance moyenne entre particules des deux métaux, que pour des alliages.

2 . La dispersion de la phase métallique (Pt + Re) varie peu de 0 à 70 % Re et diminue à plus forte teneur en Re.

3 . La présence de Re sur l'alumine augmente la réactivité du catalyseur vis-à-vis de O_2, tout au moins dans les conditions de nos mesures gravimétriques. Ce phénomène est à expliquer par d'autres techniques.

CHAPITRE IV

ACTIVITE CATALYTIQUE DANS L'HYDROGENATION DU BENZENE

IV. I. INTRODUCTION

IV. I. 1. GENERALITES SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES METAUX EN HYDROGENATION.

La catalyse des métaux de l'hydrogénation vient d'être passée en revue par O.JOHNSON (59). Cet auteur classe les métaux catalyseurs d'hydrogénation en trois groupes suivant l'orientation et le degré d'occupation des orbitales d à la surface.

I . Orbitales d non occupées perpendiculaires à la surface (Mo, W).

II . Orbitales d non occupées faisant un angle de 36 ou 45 ° avec la surface (Rh, Ir, Ru, Te, Re, Cr).

III. Orbitales d partiellement occupées faisant un angle de 30, 36 ou 45 ° avec la surface (Co, Fe, Mi, Pd, Pt).

Les différences des propriétés catalytiques des métaux seraient dues en premier lieu aux différences de localisation de la densité électronique disponible pour former les liaisons de l'hydrogène ou des hydrocarbures avec la surface.

De la synthèse faite par O. JOHNSON il ressot que :

1 . Actuellement, la grandeur chiffréela mieux apporpriée pour établir des corrélations entre propriétés physicochimiques et propriétés catalytiques des métaux est le travail d'extraction des électrons ($\emptyset_M$). Cette grandeur donne une mesure relative de la force de liaison des électrons délocalisés à la surface du métal.

2 . Il existe effectivement une bonne corrélation entre $\emptyset_M$ et l'activité catalytique dans des réactions simples -recombinaison de l'hydrogène atomique, échanges D_2 - NH_3, D_2 - hydrocarbure saturé et D_2 -oléfine.

3 . Pour les réactions plus complexes, comme l'hydrogénation des oléfines, il paraît exister une valeur optimale de $\emptyset_M$. Mais des effets spécifiques des orbitales de surface de chaque métal sont importants pour l'activité et surtout la sélectivité.

4 . Dans l'hydrogénation du benzène, il n'existe aucune corrélation entre les variations de ϕ_M et celles de l'activité. L'ordre de variation de l'activité en fonction de la nature du métal, qui est en principe Ru > Pt > Tc > Pd > Re > Co > Ni > Fe, n'est d'ailleurs pas établi de manière nette et indiscutable. JOHNSON conclue que dans cette réaction, l'effet des orbitales de surface l'emporte de loin sur les propriétés électroniques du métal caractérisées par ϕ_M.

IV. 1. 2. GENERALITES SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES DES ALLIAGES

A ce jour, aucune étude théorique n'a été entreprise sur l'activité des alliages métalliques dans les réactions industrielles, comme le reforming. Les travaux qui se rapprochent le plus d'une telle optique sont ceux de BOND et coll. (60). Ces auteurs ont essayé d'expliquer le maximum d'activité catalytique des couples métalliques par la théorie électronique des métaux, en particulier des alliages des métaux du groupe VIII. Toutes les augmentations d'activité n'ont pu être expliquées à l'aide de cette théorie. Par exemple (61), tous les alliages platine - palladium sont plus actifs dans l'hydrogènolyse du propane que les métaux purs possédant les mêmes propriétés électroniques définies par le pourcentage de caractère "d" de la liaison métallique. Un autre facteur qui doit être pris en considération dans la comparaison des alliages est celui du changement d'état physique (composition superficielle, état de division) qui peut se produire en fonction de la composition.

IV. 1. 3. PROPRIETES CATALYTIQUES DE Pt, Re ET Pt-Re DEPOSES SUR Al_2O_3

La réaction-test la plus employée dans l'industrie pour les catalyseurs platine-rhénium déposés sur alumine est la déshydrogénation du cyclohexane (62). Il a été montré que les catalyseurs $Pt_xRe_{(100-x)}Al$ vieillissent beaucoup moins que les catalyseurs $Pt_{100}Al$. De plus, leur activité vis-à-vis de la déhydrocyclisation du n-heptane est plus élevée que celle des catalyseurs $Pt_{100}Al$.

Notre réaction-test a été l'hydrogénation du benzène, réaction généralement considérée comme "facile" au sens de BOUDART (63). Elle se produit avec une vitesse mesurable dès la température ordinaire sur le palladium, le platine, etc... et à température plus élevée sur le nickel (64, 65) et le rhénium (56).

Parmi les nombreuses études consacrées à cette réaction, mentionnons celle de AMANO et PARRAVANO (66). Ils ont effectué l'hydrogènation du benzène sur le rhénium, rhodium, palladium et platine déposés sur alumine dans une gamme de températures allant de 25 °C à 250 °C. Ils trouvent que la réaction, dont l'énergie apparente d'activation est de 12 Kcal. mole^{-1}, dans le cas du platine, est d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène et d'ordre zéro par rapport au benzène. L'hydrogénation du benzène sur le rhénium déposé sur silice ou alumine (1 % Re) a été étudiée par KUBICKA (56) au voisinage de 200 °C. L'énergie apparente d'activation est de 11 Kcal. mole^{-1}pour les deux supports et est donc très voisine de la valeur relative à $Pt_{100}Al$.

IV. 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV. 2. 1. MODE OPERATOIRE

Les catalyseurs (m = 20 mg) sont traités par l'hydrogène (D = 6 l. h^{-1}) dans le réacteur. La vitesse de chauffage est de 15 °C. mn^{-1} et la durée du palier à 400 °C est d'une heure. Le solide est ensuite refroidi dans l'hydrogène jusqu'à 50 °C. Lorsque la température est stabilisée à cette valeur, le mélange réactionnel $H_2 + C_6H_6$ (D=3, 6 l. h^{-1}) $p_{C_6H_6}$ = 40 torr) est mis au contact du solide puis la mesure est effectuée. Comme le montre le tableau XIII, à 50 °C l'équilibre

$$C_6H_6 \quad + \quad 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$$

est très fortement déplacé vers la formation de cyclohexane.

Tableau XIII

t °C	G°_T kcal. mole^{-1}	K°_p
26, 8	-23, 2	$1,49 \times 10^{17}$
126, 8	-14, 3	$7,06 \times 10^{7}$
226, 8	-5, 2	$1,83 \times 10^{2}$
326, 8	+4, 2	$2\ 95 \times 10^{-2}$

Une première mesure d'activité est faite après 1/4 h de mise en contact du mélange réactionnel avec le solide (v_i, mole. g^{-1}. sec^{-1}) . La température est portée ensuite à des valeurs successives de plus en plus élevées, de façon à déterminer l'énergie d'activation. Enfin, la température est ramenée à 50 °C et une deuxième mesure de l'activité (v_f, mole. g^{-1}. sec^{-1}) est effectuée. Le temps séparant les mesures de v_i et de v_f est constant et égal à 2 h 1/2.

IV. 2. 2. SOLIDES ETUDIES

Il s'agit des catalyseurs $Pt_xRe_{(100-x)}Al$ à 2 % (Pt + Re) précédemment décrits, réduits par H_2 à 500°C et conservés à l'air en flacons bouchés. Une première série d'essais a été effectuée après environ 1 mois de conservation, une deuxième après un an.

Une série de mélanges mécaniques de $Pt_{100}Al$ et $Re_{100}Al$ a aussi été étudiée. Ces mélanges ont été préparés de la manière suivante. La veille de chaque mesure d'activité, le solide $Re_{100}Al$ est réactivé par l'hydrogène à 500 °C pendant 2 h. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante et balayage par l'azote 10 mn à cette température, il est mélangé au catalyseur $Pt_{100}Al$ en proportion convenable, pendant 10 mn à l'air. Le mélange ainsi préparé de façon à limiter, dans la mesure du possible, la réoxydation du rhénium, est conservé sous courant d'hydrogène jusqu'à la mesure d'activité catalytique effectuée comme indiqué ci-dessus, c'est-à-dire après réactivation dans l'hydrogène à 400 °C.

IV. 2. 3. RESULTATS

L'ordre zéro par rapport au benzène a été vérifié dans nos conditions de travail.

Les énergies d'activation mesurées pour les différents catalyseurs sont égales à 10 $\pm$ 1 kcal. $mole^{-1}$.

La figure 22 rend compte des mesures de l'activité catalytique effectuées 1 mois après la réduction des catalyseurs. Deux maximums d'activité sont observés à 30 % et 60 % Re. L'activité de $Re_{100}Al$ est nulle dans nos conditions detravail. Il n'existe pas de différence appréciable entre v_f et v_i sauf pour le catalyseur $Pt_{50}Re_{50}Al$, ce qui indique un vieillissement très limité des catalyseurs.

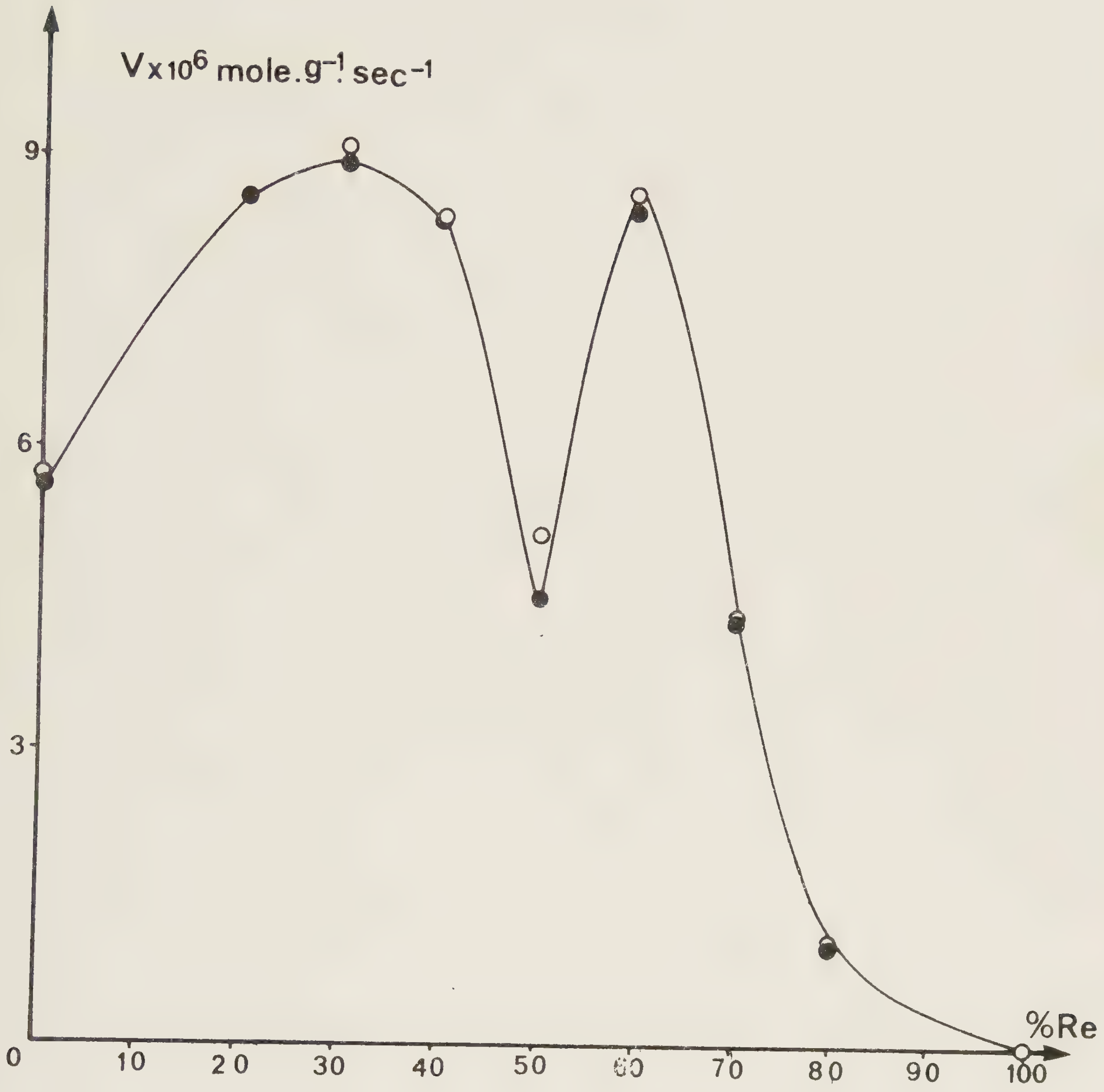


Figure - 22 -

Activité catalytique des solides $Pt_x Re_{(100-x)}$ Al vieillis 4 mois dans l'hydrogénation du benzène.

O vitesse initiale
● vitesse finale

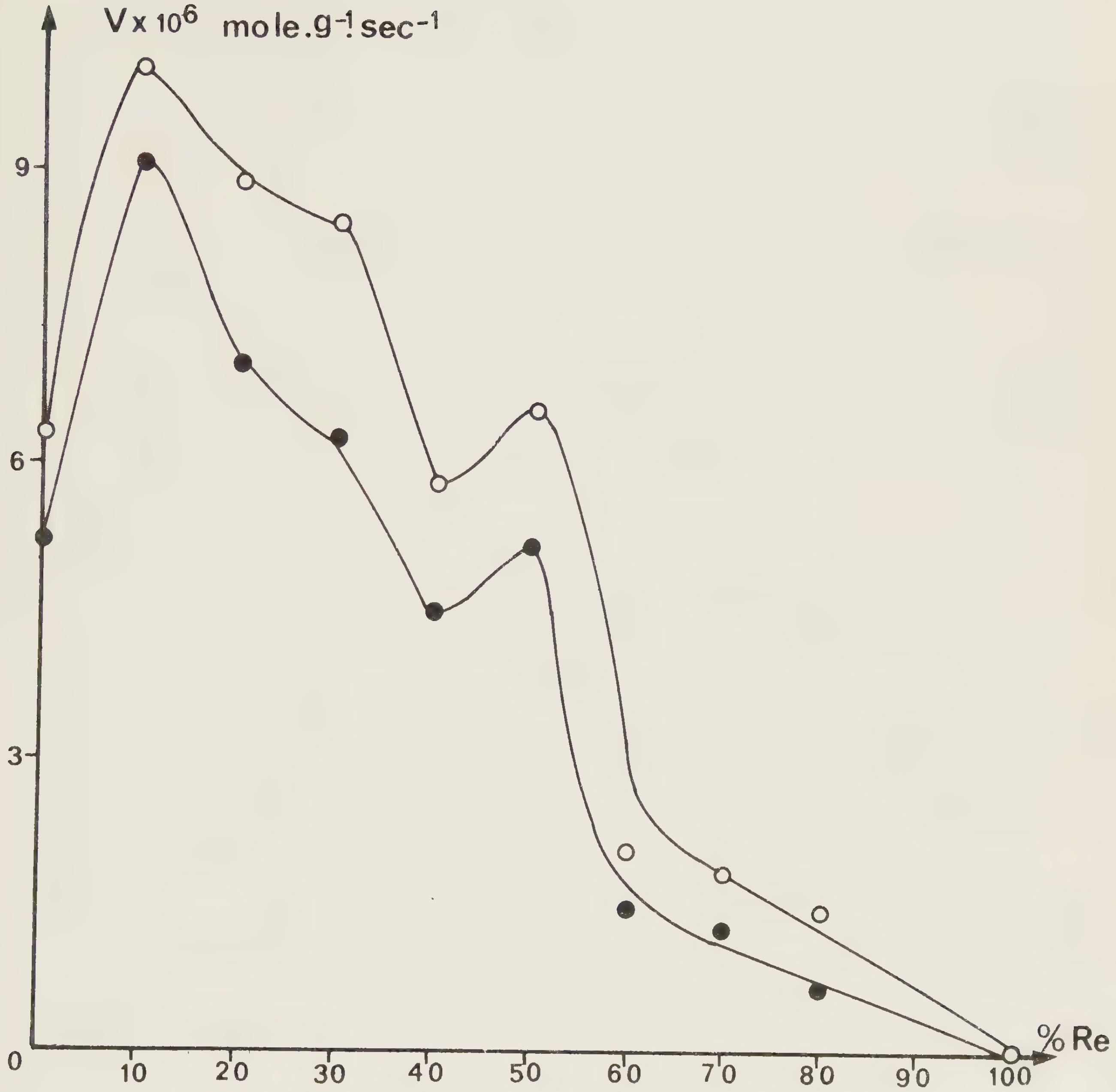


Figure - 23 -

Activité catalytique des solides $Pt_xRe_{(100-x)}$ A 1 vieillis 1 an dans l'hydrogénation du benzène.

○ vitesse initiale
● vitesse finale

Les résultats obtenus après 1 an de conservation des solides à l'air sont représentés sur la figure 23. Plusieurs faits sont à souligner en comparant les courbes des figures 21 et 22.

- L'activité de $Pt_{100}Al$ est conservée, ce qui représente une garantie de la bonne reproductibilité des mesures .

- L'allure générale des courbes est conservée, mais, après un an de conservation des solides, le premier maximum est observé à 10 % au lieu de 30 % Re et le deuxième, très peu prononcé, à 50 % au lieu de 60 % Re.

- La différence entre v_i et v_f est plus marquée après un an de conservation des catalyseurs. Cette propriété s'applique aussi bien à $Pt_{100}Al$ qu'aux catalyseurs bimétalliques.

Les résultats relatifs aux mélanges de $Pt_{100}Al$ et de Re_{100} Al sont représentés sur la figure 24. Le $Re_{100}Al$ étant inactif, on aurait pu s'attendre à une décroissance linéaire de l'activité avec l'augmentation de $Re_{100}Al$ dans le mélange. Mais un écart sensible par rapport à cette variation théorique est en fait observé.

Nous avons aussi testé :

- un mélange mécanique de $Pt_{100}Al$ et d'alumine (50 % - 50%), préparé exactement de la même manière que les mélanges de $Pt_{100}Al$ et $Re_{100}Al$. L'activité catalytique par gramme de mélange est exactement la moitié de celle de $Pt_{100}Al$.

- une mélange non broyé (50 % - 50 %) de $Pt_{100}Al$ et de $Re_{100}Al$ activé, comme tous les catalyseurs, à 400 °C. La valeur de v_i mesurée ($4,5 \times 10^{-6}$ mole. g^{-1}. sec^{-1}) est inférieure à celle trouvée pour le mélange broyé ($5,8 \times 10^{-6}$ mole. g^{-1} sec^{-1}), mais supérieure à celle correspondant à $Pt_{100}Al$ seul ($1/2 \times 6,3 \times 10^{-6}$ mole. g^{-1}. sec^{-1}).

Enfin, en effectuant des mélanges de zéolithe 5 Å et de $Pt_{100}Al$ dans les rapports 1 : 4, 1 : 1 ou 3 : 1, aucune modification de l'activité catalytique de $Pt_{100}Al$ n'a été observée.

IV. 3. DISCUSSION

IV. 3. 1. INFLUENCE D'UNE PURIFICATION EVENTUELLE DU MELANGE REACTIONNEL

L'activité catalytique des mélanges mécaniques $Pt_{100}Al-Al_2O_3$

(50 % - 50 %) et Pt_{100}Al-zéolithe 5 A (50 % - 50 %) est égale à celle mesurée pour le Pt_{100}Al seul. Si une éventuelle purification du mélange réactionnel au contact de l'alumine avait lieu, l'activité catalytique de Pt_{100}Al mesurée dans le cas où la quantité d'alumine présente dans l'échantillon est doublée, aurait dû être supérieure à celle mesurée dans les conditions normales. Il n'en est rien et cette hypothèse est donc à exclure.

IV. 3. 2. ANALYSE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS

IV. 3. 2. 1. Modèles possibles pour représenter la phase métallique

Les modèles possibles pour représenter la phase métallique et susceptibles de rendre compte de nos observations sont schématisés sur la figure 25.

Lors de la réduction à 500°C sous H_2 des solides coimprégnés, Pt et et Re sont susceptibles de conduire, au moins en partie, à la formation d'alliage Pt-Re (modèle 1), car les limites de solubilité de Re dans Pt (système cubique à faces centrées) et de Pt dans Re (système hexagonal compact) sont assez élevées (40 % dans les deux cas) (67). Ces limites de solubilité peuvent d'ailleurs être plus grandes encore dans le cas de petites partieules, notamment d'après une étude théorique d'OLLIS (68). En faveur de la formation d'alliages, probablement hétérogènes, lors de la première réduction de nos catalyseurs citons :

1 . Le fait que la réduction de Pt et de Re à l'état métallique est au moins en partie simultanée.

2 . La lenteur de l'évolution des catalyseurs réduits, au contact de l'air ambiant. Le rhénium pur étant facilement réoxydable, en présence de l'humidité atmosphérique (69), un état d'équilibre de tous les solides devrait être atteint assez rapidement, dans le cas où Pt et Re coexisteraient dès le début à l'état de particules individualisées. Nous attribuons la très lente évolution des catalyseurs riches en Pt à l'existence d'alliages ce qui freine la réoxydation de Re.

3 . Les données bibliographiques récentes concernent plusieurs couples métalliques déposés sur support. C'est ainsi que l'existence d'alliages Pt-Fe dans les catalyseurs déposés sur carbone a été démontrée par BARTHOLOMEW et BOUDART (57). Par ailleurs, la formation d'alliages Pt-Cu déposés sur SiO_2 a été prouvée par l'analyse , par

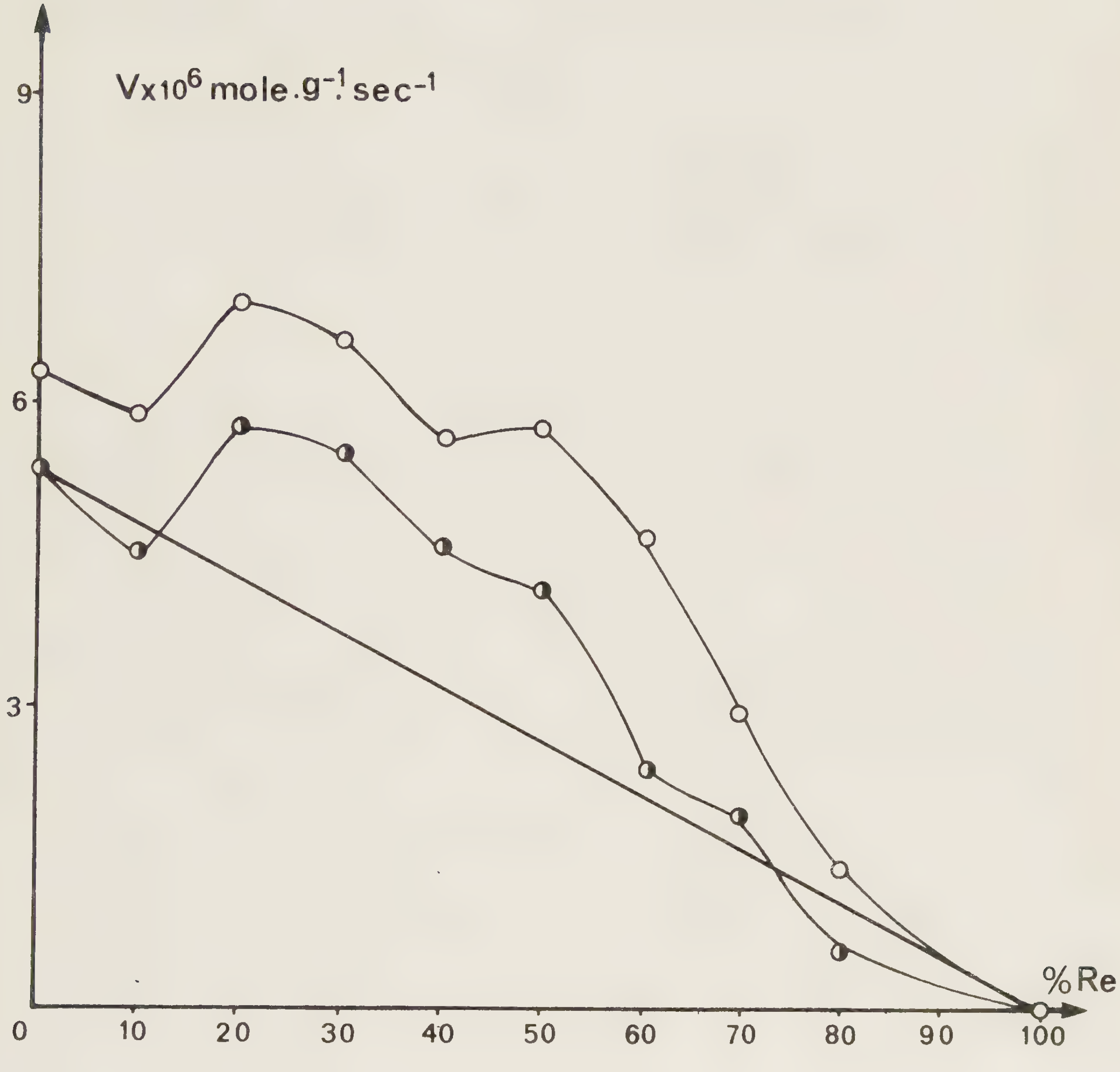


Figure - 24 -

Activité catalytique des mélanges mécaniques dans l'hydrogénation du benzène

○ vitesse initiale
● vitesse finale

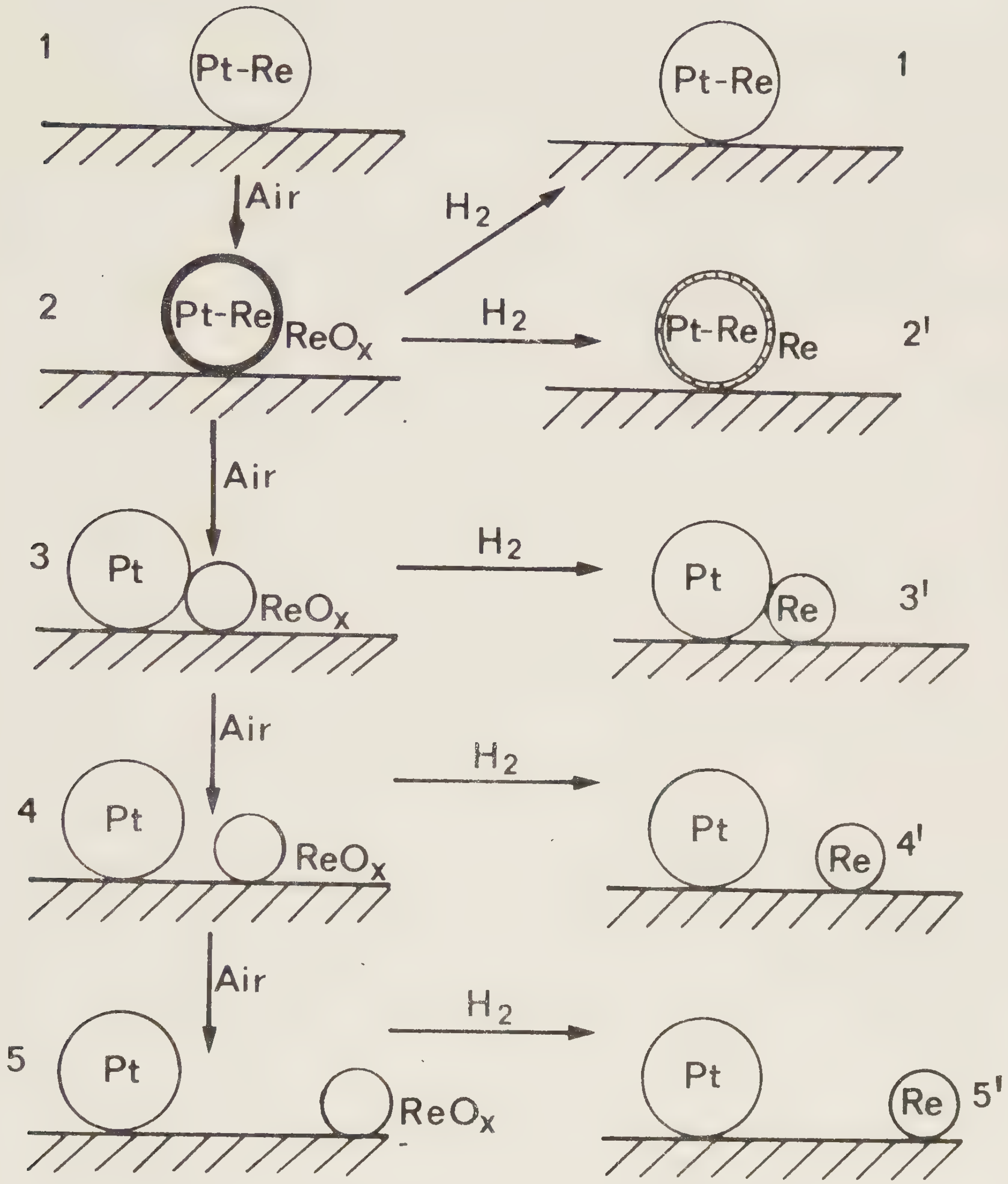

1
Pt-Re
Air
H2
Pt-Re
1
2
Pt-Re
ReOx
H2
Pt-Re
Re
2'
Air
3
Pt
ReOx
H2
Pt
Re
3'
Air
4
Pt
ReOx
H2
Pt
Re
4'
Air
5
Pt
ReOx
H2
Pt
Re
5'

Figure - 25 -

diffraction X par ANDERSON et Coll. (70) qui suivent une méthode de préparation tout à fait comparable à la nôtre (coimprégnation de SiO_2 par H_2PtCl_6 et $Cu(NO_3)_2$, suivie de réduction par l'hydrogène). L'analyse par diffraction X a aussi montré la formation d'alliages Ni-Cu lors de la réduction d'une silice-alumine coimprégnée par les nitrates de Ni et de Cu (21); dans ce cas, des particules séparées de Ni et de Cu coexistent avec les particules d'alliage. En résumé, la formation d'alliages semble avoir lieu assez facilement lors de l'activation par l'hydrogène des catalyseurs bimétalliques déposés sur support, même si la phase métallique est le plus souvent hétérogène.

Après remise à l'air, les catalyseurs $Pt_xRe_{(100-x)}$Al évoluent dans le sens d'une ségrégation du rhénium. Ceci est indiqué notamment par leur changement progressif de coloration qui devient de moins en moins noire et ce d'autant plus vite que la concentration en rhénium est plus élevée (l'alumine imprégnée par $HReO_4$ non réduite est blanche). Cette oxydation du rhénium peut conduire tout d'abord au modèle 2 de la figure (25) : particules d'alliage recouvertes d'une pellicule de rhénium oxydé (ReOx). Lors de la réactivation de (2) par l'hydrogène, il y a deux possibilités :

- régénération de l'alliage (1)
- formation du modèle (2') - particules d'alliage Pt-Re enrichies en surface en rhénium.

Au fur et à mesure que la conservation se prolonge, on peut avoir successivement les modèles (3), (4), (5). Ceux-ci conduiraient, après réactivation par l'hydrogène, aux états (3'), (4'), (5'), car, d'après les résultats décrits chapitre I, la régénération de l'alliage à 400 °C dans l'hydrogène est peu probable et la ségrégation peut être considérée en première approximation comme irréversible.

Etat (3) - l'oxyde de rhénium migre et se rassemble sous forme d'une particule ReO_x en contact avec le platine. Après activation par l'hydrogène, on est en présence du modèle (3') (particules de Pt et de Re en contact direct).

Etat (4) - l'oxyde de rhénium s'éloigne du platine, mais reste à une distance telle que des interactions Pt-Re peuvent encore exister après activation par H_2 (état (4').

Etat (5) - l'oxyde de rhénium s'est éloigné du platine à une distance suffisante pour que des interactions Pt-Re deviennent nulles ou très faibles après activation par l'hydrogène (état (5')).

La proportion de ces différentes formes dépendrait de la teneur en rhénium et du temps de conservation des catalyseurs à l'air.

Nous admettons que des modèles intermédiaires peuvent exister c'est-à-dire qu'un catalyseur bimétallique peut renfermer à la fois plusieurs états - (1), (2'), (3'), (4'), (5'). D'autant plus que dans (1) il peut y avoir une surface riche sur l'un des deux métaux.

IV. 3. 2. 2. Variation de l'activité par site de métal par heure ("turnover")

Afin de confronter les résultats obtenus sur les catalyseurs veillis 1 mois, 1 an et sur les mélanges, nous avons reporté sur un seul graphique (figure 26) l'évolution de v_f en fonction de la composition pour ces 3 types de solides. La droite IV représente l'évolution de v_f dans le cas hypothétique de mélanges mécaniques où seul $Pt_{100}Al$ interviendrait dans l'activité catalytique.

Le "turnover" (activité par site métallique accessible et par heure) a été calculé à partir des v_i mesurées. Deux valeurs sont données, une relative à tout le métal en surface ($Pt_s + Re_s$), l'autre relative au platine en surface seulement (Pt_s). Dans ce dernier cas il a été supposé que la dispersion de Pt est de 50 % quel que soit le catalyseur (chapitre III).

Les formules utilisées sont les suivantes :

$$T = \text{"Turnover"} = \frac{\text{vitesse spécifique}}{\text{nombre d'atomes de métal actif par g.}} =$$

= molécules de C_6H_6 transformées par h par atome de métal en surface

Vitesse spécifique : $v_i \times 6 \times 10^{23} \times 3.600$ (molécules C_6H_6 transformées par h par g de catalyseur)

$$\text{Nombre d'atomes de métal en surface par g} = \frac{6 \times 10^{23} \times t \times D}{195 \times 100 \times 100}$$

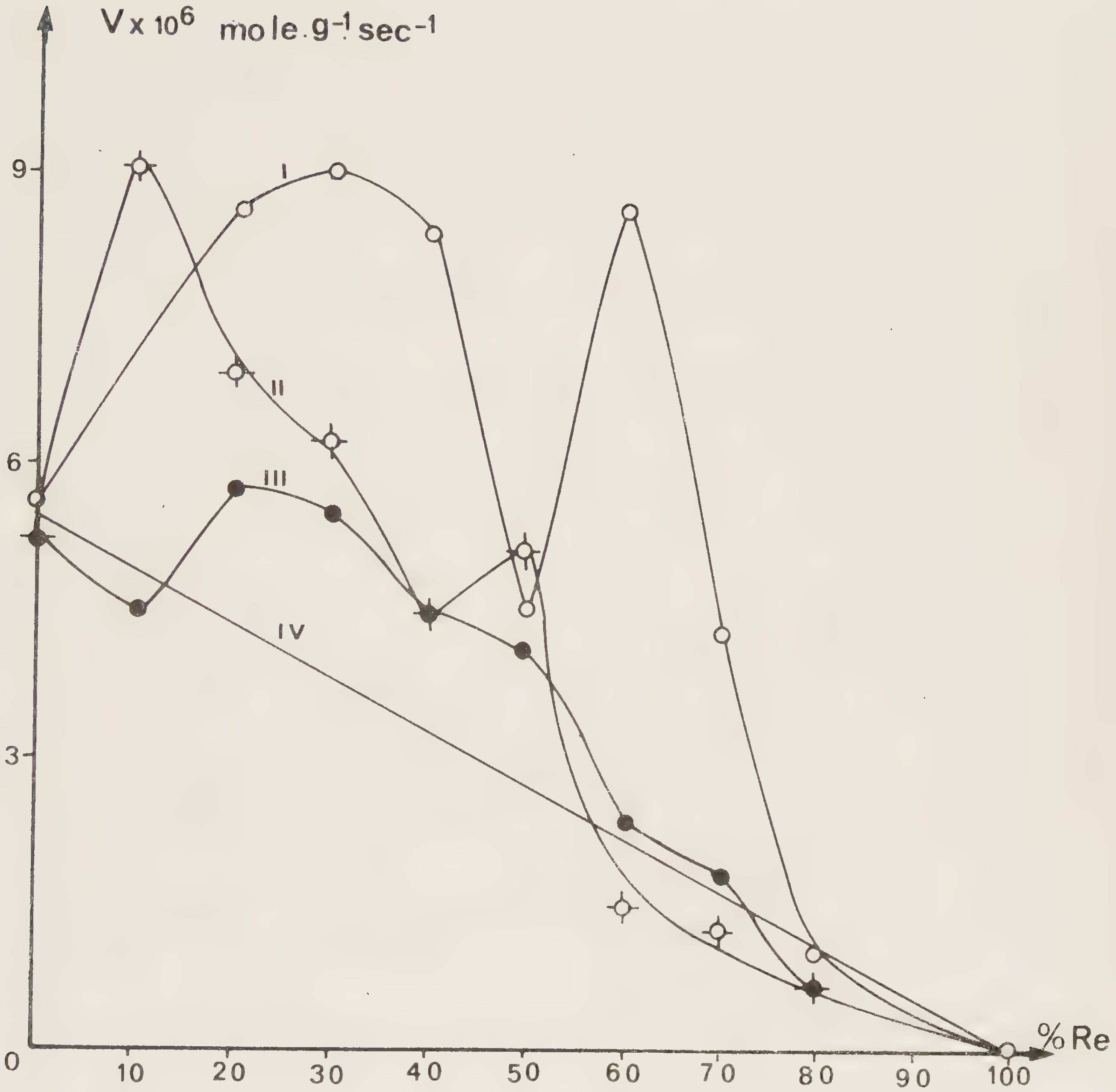


Figure - 26 -

Evolution de V_f pour les catalyseurs coimprégnés et les mélanges mécaniques.

I ○ Catalyseurs vieillis 1 mois
II -○- Catalyseurs vieillis 1 an
III ● Mélanges mécaniques
IV Droite théorique de décroissance de l'activité des catalyseurs (mélanges mécaniques).

t - teneur en métal (pourcentage en poids)

D - dispersion ($0 \leqslant D \leqslant 100$)

En ne considérant que le platine en surface (Pt_s) :

$$T_{Pt} = \frac{v_i \times 7020}{\% \; Pt \times D}$$

$0 \leqslant \% Pt \leqslant 2$

$D = 50$

En considérant tout le métal en surface ($Pt_s + Re_s$) :

$$T_{(Pt_s + Re_s)} = \frac{v_i \times 7020}{\% \; (Pt+Re) \times D}$$

$$D_{(Pt_s + Re_s)} = 50 \times \frac{(OT)}{(OT)_{Pt}}$$

où les valeurs de (OT) sont celles reportées figure 15 chapitre III.

Dans les mélanges mécaniques :

$$T_{(Pt + Re)} = \frac{v_i \times 7020}{\% \, (Pt+Re) \times D}$$

$\% \; (Pt + Re) = 2$

Ici D est calculée à partir des dispersions de Pt (50 %) et de Re (25 %) mesurées séparément sur $Pt_{100}Al$ et $Re_{100}Al$.

$D = 50 - 0.25 \times (\% \; Re)$

% Re : pourcentage du rhénium dans la phase métallique, c'est-à-dire que $0 \leqslant \% \; Re \leqslant 100$.

Les valeurs ainsi calculées sont rapportées dans le tableau XIV.

Tableau XIV

catalyseurs	Catalyseurs vieillis 1 mois		Catalyseurs vieillis 1 an		Mélanges Mécaniques	
	T_{Pt}	$T_{(Pt+Re)}$	T_{Pt}	$T_{(Pt+Re)}$	T_{Pt}	$T_{(Pt+Re)}$
$Pt_{100}Al$	440	440	440	440	440	440
$Pt_{90}Re_{10}Al$	600		780		460	440
$Pt_{80}Re_{20}Al$	750	570	770	590	610	540
$Pt_{70}Re_{30}Al$	900	570	850	540	670	550
$Pt_{60}Re_{40}Al$	980	540	690	380	650	490
$Pt_{50}Re_{50}Al$	910	340	960	360	810	540
$Pt_{40}Re_{60}Al$	1.500	580	370	140	820	470
$Pt_{30}Re_{70}Al$	1.000	280	440	120	700	320
$Pt_{20}Re_{80}Al$	350	80	390	90	490	160
$Re_{100}Al$	inactif		inactif		inactif	

Elles permettent de regrouper les catalyseurs en deux séries :

1 . Ceux dont $T_{(Pt+Re)} = 455 \pm 135$ comprenant des $Pt_xRe_{(100-x)}Al$ conservés un mois (% Re $\leqslant$ 60) ou 1 an (% Re $\leqslant$ 50 et la plupart des mélanges mécaniques. Pour 6 échantillons de ces derniers la constance de T_{Pt+Re} est excellente ($T_{Pt+Re} = 495 \pm 11$ %).

2 . Ceux dont $T_{Pt} = 420 \pm 70$ qui représentent les solides les plus riches en rhénium.

IV. 3. 2. 3. Cas des catalyseurs riches en rhénium

Pour le catalyseur coimprégné $Pt_{20}Re_{80}Al$, vieilli 1 mois, et pour les catalyseurs coimprégnés conservés plus longtemps (% Re $\geqslant$ [illegible]), le "turnover" rapporté au platine en surface est proche de 400, valeur très voisine de celle relative à $Pt_{100}Al$ et pouvant être considérée comme relativement constante, compte tenu d'imprécisions diverses.

Le mélange mécanique $Pt_{20}Re_{80}Al$ satisfait aussi à ce cas.

Nous supposons que les catalyseurs coimprégnés cités se trouvent à l'état (5) (figure 25), la ségrégation totale du rhénium étant assez rapide aux fortes teneurs en rhénium. Il est logique que le modèle (5) soit valable sur un plus grand domaine de variation de la concentration en rhénium pour les catalyseurs vieillis plus longtemps, la ségrégation étant plus avancée.

IV. 3. 2. 4. Cas des catalyseurs riches en platine

Le "turnover" rapporté à tous les atomes de métal en surface varie de $\pm$ 30% et sa valeur moyenne est proche de celle observée pour $Pt_{100}Al$. Il semble donc qu'en première approximation le rhénium prend part à la réaction catalytique avec une activité intrinsèque ne différant pas beaucoup de celle du platine. Ce résultat tend à corroborer les observations faites dans l'étude de la déshydrogénation de C_6H_{12} sur les catalyseurs bimétalliques $Ru-Cu/SiO_2$ et $Os-Cu/SiO_2$ (58) ainsi que sur des alliages pulvérulents Ni-Cu (71). Dans les deux cas, Cu, bien que possédant des propriétés catalytiques hydrogénantes très différentes de celles de Ru, Os et Ni, modifie relativement peu l'activité de ces métaux pour la déshydrogénation, alors qu'à concentration égale il agit beaucoup plus sur l'activité en hydrogénolyse (72).

On suppose que l'état de la phase métallique dans l'hydrogènation du benzène est celui correspondant aux schémas (1), (2'), (3') et (4') (figure 25) en proportions diverses suivant la teneur en rhénium et le temps de conservation. Dans le cas du modèle (3) il y a simple contact direct entre particules de rhénium et de platine. Par suite de leur différence de potentiel de contact, les propriétés electroniques des deux métaux peuvent se modifier mutuellement.

Dans le modèle (4'), même si les particules de Re et Pt sont séparées, des interactions à caractère électronique ou autre (par exemple migration d'H^* chapitre II) subsisteraient et modifieraient l'activité intrinsèque du rhénium.

Il convient de souligner que la plupart des mélanges mécaniques satisfont aussi à cette hypothèse. Comme les mesures de chimisorption (chapitre III) indiquent que dans ces mélanges la dispersion de

Pt et de Re semble être la même que dans chacun des catalyseurs pris séparément, nous pensons que ces mélanges satisfont au moins en partie aux états (3') et (4') de la phase métallique. La formation des contacts Pt-Re est sans doute favorisée par la non porosité de l'alumine-support, par le broyage même modéré effectué lors du mélange et par la mobilité éventuelle des particules de Pt et de Re sur la surface du support, en particuler lors du traitement de réactivation par l'hydrogène à 400 °C. Un article récent de RUCKENSTEIN et PULVERMACHER (73) tend en effet à considérer les particules de platine d'un catalyseur Pt/Al_2O_3 comme étant mobiles sur la surface de l'alumine, à température relativement modérée.

Le seul modèle ne satisfaisant pas à une interaction de Pt et de Re paraît être le modèle (5') dans lequel les particules de ces métaux seraient à une distance moyenne les unes des autres relativement importante.

IV. 3. 2. 5. Discussion plus détaillée des variations du "turnover" rapporté à $(Pt_s + Re_s)$

Il faut remarquer tout d'abord que les mesures de dispersion effectuées comme indiqué au chapitre III donnent très sensiblement les mêmes résultats sur les catalyseurs conservés 1 mois et 1 an. Cette observation est logique. En effet, considérons le cas théorique d'une particule cubique d'alliage $Pt_{70}Re_{30}Al$ conduisant, après ségrégation totale du rhénium, à deux particules cubiques de Pt et de Re. Il est aisé de montrer que le rapport des aires métalliques après et avant ségrégation n'est que de 1,25. En fait, la variation de l'aire métallique totale est certainement plus faible, car il est fort probable que le processus de ségrégation est déjà commencé après 1 mois de conservation des catalyseurs à l'air.

Pour obtenir une corrélation plus précise que celle indiquée ci-dessus entre l'activité catalytique et les propriétés superficielles de la phase métallique, il faudrait caractériser ces dernières de façon beaucoup plus exacte que par la seule mesure d'aire métallique totale. On peut espérer que la microcalorimétrie, la thermodésorption et la spectrométrie IR seront à même de fournir des indications plus détaillées à ce sujet. La connaissance de l'activité catalytique de mélanges de Pt et de Re

pulvérulents et d'alliages pulvérulents Pt-Re, de différentes compositions superficielles bien connues, serait aussi très profitable pour une interprétation très détaillée de nos résultats sur les catalyseurs supportés. En particulier, s'il existe une compostion optimale de l'alliage, cela peut contribuer à expliquer l'existence de maximums sur nos courbes d'activités (figure 25).

En l'état actuel de nos travaux et connaissances, nous pouvons seulement supposer que l'écart des valeurs du "turnover" rapportées à $(Pt_s + Re_s)$ est dû en partie à une proportion variable des états métalliques (1) à (5') pour une même aire métallique globale. Notons, par exemple, que si une certaine fraction de Re se trouve, de manière plus où moins fortuite, à l'état (5'), ce rhénium ne participe pas à l'activité et est cependant pris en compte quand on calcule de "turnover".

Notons aussi que la proportion des différents modèles (1) à (5') semble varier de façon plus ou moins alléatoire, car il n'est pas observé de variation régulière du "turnover" en fonction de la teneur en rhénium.

Soulignons enfin, que la nature de la réaction-test a une importance essentielle en ce qui concerne l'influence du rhénium sur l'activité des catalyseurs $Pt_x Re_{(100-x)} Al$. Ainsi, la variation de l'activité en fonction de la composition est très différente vis-à-vis des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation d'une part et les réactions d'hydrogénolyse d'autre part (74).

L'emploi de nouvelles réactions-test (hydrogénolyse, déhydrocyclisation est donc essentiel pour cerner de plus près le rôle du rhénium dans ce type de catalyseurs.

VI. 4. CONCLUSIONS

1 . L'activité catalytique des catalyseurs bimétalliques à forte teneur en rhénium, rapportés au platine superficiel, semblent égale à celle du solide $Pt_{100}Al$. Ceci s'explique par la présence de particules bien séparées de Re et de Pt, ces dernières assurant la totalité ou la majeure partie de l'activité catalytique.

2 . Pour les teneurs faibles ou moyennes en rhénium, l'activité rapportée à la somme de (Pt + Re) en surface est comparable à celle

de $Pt_{100}Al$ (écart n'excédant pas 30%). Ceci peut être interprété par une participation du rhénium à la catalyse. Dans ces catalyseurs, Pt et Re sont très probablement en interaction forte, de diverses manières (solutions solides, particules de Pt et de Re en contact direct ou à très faible distance moyenne les unes des autres).

3 . L'incertitude de 30 % sur la détermination du "turnover" est due, d'une part, à l'incertitude relative à toute détermination de cette grandeur, même dans le cas plus simple de catalyseurs monométalliques. Elle correspond, d'autre part, au fait que l'état superficiel de la phase métallique varie d'un catalyseur à l'autre et que les mesures de chimisorption effectuées au chapitre précédent ne sont pas assez fines pour rendre suffisamment compte de ces variations.

RESUME ET CONCLUSIONS

L'essentiel de cette étude a porté sur une série de catalyseurs $Pt_xRe_{(100-x)}Al$ (2% Pt + Re) préparés par coimprégnation d'alumine γ par H_2PtCl_6 et $HReO_4$, séchés à 110 °C et réduits par H_2 à 500 °C. LA réduction de Pt et de Re à l'état métallique est totale et la réduction de Re est très fortement favorisée par la présence de Pt.

Les catalyseurs réduits ont été conservés à l'air. Dans ces conditions ils évoluent dans le sens d'une ségrégation et d'une réoxydation de Re, phénomènes d'autant plus rapides et prononcés que la proportion de Re est plus grande. Une réactivation dans H_2 à 400 ou 500 °C a été faite avant les études physicochimiques (mesures de chimisorption en thermobalance) et les tests catalytiques (hydrogènation du benzène). Ces derniers ont été effectués à 50 °C, température à laquelle $Pt_{100}Al$ est beaucoup plus actif que $Re_{100}Al$.

Les mesures de chimisorption de gaz simples (H_2, O_2, CO) et de titration ont montré que l'état de division de la phase métallique varie peu lorsque la proportion de Re passe de 0 à 70 % et qu'il décroît à plus forte teneur en Re. Ceci est conforme aux observations de microscopie électronique, entre 0 et 50 % de Re environ. Les mesures de chimisorption ont aussi indiqué l'existence d'une interaction importante entre Pt et Re, car l'oxygène chimisorbé par Re est réductible par H_2 à température ambiante en présence de Pt ce qui n'est pas le cas pour le catalyseur $Re_{100}Al$.

La comparaison des mesures de l'activité catalytique et des mesures de chimisorption a conduit à classer les catalyseurs en deux groupes, selon que le Pt et le Re en surface ou le Pt en surface seulement participent à la catalyse. Satisfont à ce dernier schéma les catalyseurs les plus riches en Re dans lesquels la distance moyenne entre particules de Pt et de Re est suffisante pour éviter l'interaction. Les autres solides sont supposés hétérogènes et constitués de mélanges d'alliages Pt-Re et de particules de Pt et de Re qui sont soit en contact direct soit à une faible distance moyenne les unes des autres. Même dans le cas de mélanges mécaniques de $Pt_{100}Al$ et de $Re_{100}Al$ l'activité est plus grande que la valeur correspondant à $Pt_{100}Al$ seul contenu dans le mélange.

Ce travail gagnerait à être poursuivi notamment par :

- L'utilisation d'autres réactions - tests (hydrogènolyse,-déhydrocyclisation) ;
- une caractérisation plus approfondie des propriétés de surface de la phase métallique par microcalorimétrie, thermodésorption et

spectroscopie infrarouge ;

- l'étude des propriétés oxydantes et réductrices du support d'alumine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) U.O.P brevet U.S. 3.622.925. du 15.2.1972 (C.1.76-139616t).

(2) Brevet allemand 2.206.381 du 21.9.1972 (C.A. 78-15746q).

(3) Brevet allemand 2.027.296 du 10.12.1970 (C.A. 74-63885r).

(4) Brevet U.S. 3.646.236 du 29.2.1972 (C.A. 76-112863j).

(5) F.B. Sandell, Colorimetric determination of traces of metals, Inter-Science Publishers, New York, 1959.

(6) P.A. COMPAGNON, Thèse de 3e cycle, LYON, 1973

(7) B. MENCIER, Thèse, LYON, 197

(8) D. FOUQUE, P. FOUILLOUX, P. BUSSIERE, D. WEIGEL et M. PRETTRE, J. chim. Phys., 1965, 62 , 1088.

(9) R.J. JACOBSON, R. LEROY, H.E. KLUKSDAHL, C.S. Mc COY, P.W. DAVIS; Proc. Dvi. Refining, American Petrol institute, 1969, 49, 504.

(10) H.E. KLUSDAHL, US. Patent 1968, 3.415.737.

(11) P.G. MENON, J. SIEDERS, F.J. STREEFKERK, G.J. VAN KEULEN, J. Catal. 1973, 29 , 188.

(12) H.S. BROADBENT, G.C. CAMPEELL, W.J. BARTLEY and J.H. JOHNSON, J. org. Chem., 1959, 24, 1847.

(13) N.I. ILCHENKO, Usp. Khim., 1972, 41, 84.

(14) H. CHARCOSSET, B. DELMON; Ind. Chim. Belg., 1973, 38, 481.

(15) S. TRIBALAT, "Rhenium et Technétium", Gauthier-Villars, Paris 1957, p. 43.

(16) C.M. NELSON G.E. BOYD, W.T. SMIT, J. Am. Che. Soc., 1954, 76, 348.

(17) K.B. LEBEDEV, "The chemistry of Rhénium", Butter Worths, London, 1972, p. 14.

(18) G.A. MILLS, S. WELLE et E.B. CORNELIUS, II° Congrès Intern. de Catalyse, Paris, Editions Techniq. 1960, 2 , 221.

(19) P.C. ABEN, H. VAN DER EIJK and J.M. DELDERIK, Proc. Fifth Intern. Congress on Catalysis. Joe W. Hoghtower Ed., 1972, 1, p. 117

(20) J. C. BENSON, H. W. KOHN and M. BOUDART, J. Catal., 1966, 5, 307.

(21) H. KUBICKA, Roczniki chem. Am. Soc. Chim. Polonorum, 1973, 47, 599.

(22) N. I. ERSHOV, T. V. ZUEVA and T. EIDUSY, Kinetika i Kataliz, 1971, 12, 1192.

(23) M. BOUDART, M. A. VANNICE, J. E. BENSON; Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), 1969, 64, 171.

(24) K. A. POUCHOT, W. VERHOEVEN, B. DELMON, Bull. Soc. Chim. 1966, 911.

(25) K. W. MAATMAN, P. MAHAFFY, P. HOEKSTRA and C. ADDNIK, J. Catal., 1971, 23, 105.

(26) G. C. BOND and M. CAPESTAN, Soc. Chim., 1966, 3608.

(27) H. COPAUX, Chimie et Industrie, 1930, 23, 267.

(28) H. S. TAYLOR, Chem. Rev., 1931, 9, 1.

(29) M. V. POLYAKOV, Naturwessensch, 1927, 15, 539. J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1927, 59, 847.

(30) SCANAVI, M. Z. GRIGORIEVA; Anorg. Allg. Chem. 1926, 159, 55.

(31) A. E. MITCHELL and A. L. J. MARSHALL, Chem. Soc. 1923, 2448.

(32) P. ANDERSON, J. Chem. Soc.; 1922, 121, 1153.

(33) H. COPAUX, H. PERPEROT and R. HOCART, Bull. Soc. Chim., 1925, 37, 141.

(34) R. HOCART, Bull. Soc. Chim., 1926, 39, 398.

(35) E. S. VORONTZOV and K. A. KOSHKINA, Kinetika i Kataliz, 1969, 11, 201 Engl. Transl.

(36) MM. PAVLYUCHENKO; Vestni Akad. Nauk Beloruss. SSR, Ser. Khim. Nauk. 1971, 127.

(37) D. BRENNAN, Adv. Catalysis, 1964, 15, 1.

(38) H. W. KOHN and M. BOUDART, Science, 1964, 145, 149.

(39) J. NEUGEBAUER, L. IMRE and T. MILLNER; Acta Chim. Hung. 1962, 34, 469.

(40) S. KHOOBIAR, J. Phys. Chem., 1964, 68, 411.

(41) E. J. NOWAK, R. M. KOROS, J. Catal., 1967, 7, 50.

(42) E. J. NOWAK, J. Phys. Chem., 1969, 73, 3790.

(43) K. M. SANCIER, S. H. INAMI, J. Catal. 1968, 11, 135.

(44) Y. BARBAUX, B. ROGER, J. P. BEAUFILS et J. E. GERMAIN, J. Chim. Phys., 1970, 67, 1035.

(45) H. CHARCOSSET, B. BARTHOMEUF, R. NICOLOVA, A. REVILLON, L. TOURNAYAN et Y. TRAMBOUZE, Bull. Soc. Chim., 1967, 4555.

(46) R. GUERRA, J. H. SHULMAN, Surface Sci., 1967, 7, 229.

(47) J. FREEL, A. C. S. Div. Chem. Prepr., 1973, 10 1, 10.

(48) K. F. POULTER, J. A. PRYDE, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D). 1968, Vol. 1 ser. 2.

(49) R. P. H. GASSER, G. MORRIS and K. SZCZEPURA, Surface Sci., 1973, 36, 494.

(50) R. P. H. GASSER and C. J. MARSAY, Surface Sci., 1970, 20, 107.

(51) B. WEBER et A. CASSUTO, J. Chim. Phys., 1971, 1, 68, p. 29.

(52) D. M. ZEHNER and H. E. FARNSWORTH, Surface Sci., 1972, 30, 335.

(53) A. CASSUTO, J. P. MIHE, C. R. Acad. Sci., Paris, 1968, 266, Série C, 863.

(54) R. P. H. GASSER, R. THWAITES and WILKINSON, Trans. Farad. Soc., 1967, 63, 195.

(55) R. P. H. GASSER, K. ROBERTS and R. THWAITES, Vacuum, 1967, 17, 265.

(56) H. KUBICKA, J. Catal., 1968, 12, 223.

(57) C. H. BARTHOLOMEW and M. BOUDART, J. Catal., 1973, 29, 287.

(58) J. H. SINFELT, J. Catal., 1973, 29, 308.

(59) O. JOHNSON, J. Rev. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 1973, 21, n° 1, 1.

(60) G. C. BOND and W. P. G. WEBSTER, Platinum Metals Review, 1966, 10, 10.

(61) D. W. McKEE et F. J. NORTON, J. Catal., 1964, 3, 252.

(62) U. S. Patent 3.415.737.

(63) M. BOUDART, A. ALDAG, J. E. BENSON, N. A. DOUGHARTY, C. GIRVIN and C. HARKIN, J. Catal., 1966, 6, 92.

(64) J. E. GERMAIN, R. MAUREL, Y. BOURGEOIS, R. J. SINN, J. Chim. Phys., 1963, 60, 1219.

(65) L. TOURNAYAN, Ann. Chim. 1970, 5, 571.

(66) A. AMANO, G. PARRAVANO, Adv. Catalysis, IX, 716.

(67) S. TRIBALLAT, "Rhénium et Technétium", Gauthier-Villars, Paris 1957, p. 34.

(68) D. F. OLLIS, H. G. LINTZ, A. PENTENERO, A. CASSUTO, Surface Sci., 1971, 26, 21.

(69) S. TRIBALLAT, "Rhénium et Technétium", Gauthier-Villars, Paris, 1957, p. 30.

(70) J. H. ANDERSON, P. J. CONN and S. G. BRANDENBERGER, J. Catal. 1970, 16, 326.

(71) H. E. SWIFT, F. E. LUTINSKI, W. L. KEHL, J. Phys. Chem., 1965, 69, 3268.

(72) J. H. SINFELT, J. Catal. 1972, 24, 283.

(73) E. RUCKENSTEIN and B. PULVERMACHER, J. Catal., 1973, 29, 224.

(74) G. BETIZEAU, Résultats non publiés.

Vu.
membres du jury :

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 21 février 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN